

(16)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-172443

(43)Date of publication of application : 21.06.1994

---

(51)Int.Cl. C08F 10/00

C08F 4/642

---

(21)Application number : 05-173836 (71)Applicant : FINA TECHNOL INC

(22)Date of filing : 21.06.1993 (72)Inventor : EWEN JOHN

REDDY B R

ELDER MICHAEL

---

(30)Priority

Priority number : 92 903058 Priority date : 22.06.1992 Priority country : US

---

(54) CONTROL OF MELTING POINT AND MOLECULAR WEIGHT OF  
SYNDIOTACTIC POLYOLEFIN USING METALLOCENE CATALYST SYSTEM

$R''(C_5H_4)(C_5H_4-R'-C_5H_4-R'')MeQ$   
 $(-R'')MeQ$

(57)Abstract:

PURPOSE: To vary the melting point and molecular weight of a syndiotactic polyolefin by using a metallocene catalyst having substituent groups in specific positions on aryl rings of a fluorene ligand.

CONSTITUTION: At first, a catalyst containing a metallocene compound of formula I is formed, subsequently, the catalyst is introduced in a polymerization reaction zone containing a 3C olefin monomer and the polymerization is carried out thereby obtaining a syndiotactic polyolefin with a low molecular weight. In formula I, (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>) is a cyclopentadienyl ring; formula II is fluorenyl; R' is a hydrocarbyl, a

halogen or the like; R'' is a stereo-rigidity-giving structural bridge between C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> and a ring of formula II; Q is a hydrocarbon or a halogen; Me is a metal of groups IIIB, IVB or the like; (m) is 1 to 4; (n) is 0 to 4; (p) is the valence of Me minus 2; R is electron-donating substituents present at C1 to C3 or at C2 and C7 on fluorene ligand, having higher or equivalent capability to donate electrons compared with t-butyl, Cl or the like.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3399027

[Date of registration] 21.02.2003

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172443

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

|                          |       |          |     |        |
|--------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 F 10/00            | M J F | 9053-4 J |     |        |
| 4/642                    | M F G | 9053-4 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数20(全 27 頁)

|             |                 |         |   |
|-------------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号    | 特願平5-173836     | (71)出願人 | 391024559<br>フィナ・テクノロジー・インコーポレーテッド<br>FINA TECHNOLOGY, INCORPORATED<br>アメリカ合衆国テキサス州75221ダラス・ビーオーボックス410 |
| (22)出願日     | 平成5年(1993)6月21日 | (72)発明者 | ジョン・ユーエン<br>アメリカ合衆国テキサス州77058ヒューストン・ケントウッドアベニュー16615  |
| (31)優先権主張番号 | 9 0 3 0 5 8     | (74)代理人 | 弁理士 小田島 平吉  |
| (32)優先日     | 1992年6月22日      |         |   |
| (33)優先権主張国  | 米国 (U S)        |         |   |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 メタロセン触媒系を用いてシンジオタクティックポリオレフィン類の融点および分子量を調節する方法

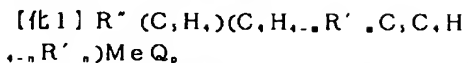
(57)【要約】

【目的】 本発明は、フルオレン配位子が有するアリール環上の特定位置に置換基を有するメタロセン触媒を用いることで、シンジオタクティックポリオレフィン類の融点と分子量を変化させる方法に関するものである。

【構成】 電子供与置換基、例えばジアルキルアミノ、ハロゲンおよびアルコキシ基などがフルオレン上のC 1、C 2、C 3またはC 2とC 7に存在していると、この触媒の活性が低くなることで、ポリマーの分子量が低くなる。電子供与置換基、例えばアルキル、ジアルキルアミノ、ハロゲンまたはアルコキシなどがC 4に存在していると、触媒効率が上昇するばかりでなく、劇的にポリマーの分子量も高くなる。かさ高いヒドロカルビル置換基、例えばアルキル、シクロアルキルおよびアリール基がC 2とC 7に存在していると、融点が高くなる。かさ高い置換基、例えばアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびジアルキルアミノ基などの如きヒドロカルビル基がC 4/C 5に存在していると、融点が低くなる。フルオレン上に多数の置換基が存在していると、それらが示す効果は付加的である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 一般式



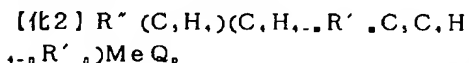
〔式中、 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(\text{C}_5\text{H}_7)_m \text{R}'^m \text{C}_5\text{H}_7 \text{R}'^n$ はフルオレニル基であり、 $\text{R}'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $\text{R}'$ は同一もしくは異なっているいてもよく、 $\text{R}^m$ は、立体剛性を与える該 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ と $(\text{C}_5\text{H}_7)_m \text{R}'^m \text{C}_5\text{H}_7 \text{R}'^n$ 環の間の構造ブリッジであり、 $\text{Q}$ は炭化水素基またはハロゲンであり、 $\text{Me}$ は、IIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そして $p$ は、 $\text{Me}$ の原子価引く2であり、ここで、 $\text{R}'$ は、フルオレン配位子上のC1、C2、C3か或はC2とC7における電子供与置換基であり、 $\text{t}$ -ブチル、ジメチルアミノ、塩素、フッ素またはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している〕で記述されるメタロセン化合物を選択し、

b) このメタロセン化合物を含んでいる触媒を生じさせ、

c) この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入した後、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持し、そして

d) この反応ゾーンからポリマーを抽出する、ことを含む、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させて低分子量のシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる方法。

【請求項2】 a) 一般式



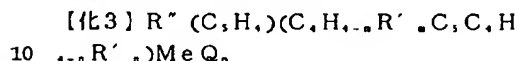
〔式中、 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(\text{C}_5\text{H}_7)_m \text{R}'^m \text{C}_5\text{H}_7 \text{R}'^n$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $\text{R}'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $\text{R}'$ は同一もしくは異なっているいてもよく、 $\text{R}^m$ は、立体剛性を与える該 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ と $(\text{C}_5\text{H}_7)_m \text{R}'^m \text{C}_5\text{H}_7 \text{R}'^n$ 環の間の構造ブリッジであり、 $\text{Q}$ は炭化水素基であり、 $\text{Me}$ は、元素の周期律表中の位置としてIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そして $p$ は、 $\text{Me}$ の原子価引く2であり、ここで、 $\text{R}'$ は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している〕で記述されるメタロセン化合物を選択し、

b) このメタロセン化合物を含んでいる触媒を生じさせ、

c) この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入した後、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持し、そして

d) この反応ゾーンからポリマーを抽出する、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させて、より高い分子量のシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる方法。

【請求項3】 a) 一般式



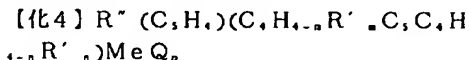
〔式中、 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(\text{C}_5\text{H}_7)_m \text{R}'^m \text{C}_5\text{H}_7 \text{R}'^n$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $\text{R}'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $\text{R}'$ は同一もしくは異なっているいてもよく、 $\text{R}^m$ は、立体剛性を与える該 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ と $(\text{C}_5\text{H}_7)_m \text{R}'^m \text{C}_5\text{H}_7 \text{R}'^n$ 環の間の構造ブリッジであり、 $\text{Q}$ は炭化水素基であり、 $\text{Me}$ は、元素の周期律表中の位置としてIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そして $p$ は、 $\text{Me}$ の原子価引く2であり、ここで、 $\text{R}'$ は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している〕で記述されるメタロセン化合物を選択し、

b) このメタロセン化合物を含んでいる触媒を生じさせ、

c) この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入した後、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持し、そして

d) この反応ゾーンからポリマーを抽出する、ことを含む、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させることで、より高いポリマー収率でシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる方法。

【請求項4】 a) 一般式



〔式中、 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(\text{C}_5\text{H}_7)_m \text{R}'^m \text{C}_5\text{H}_7 \text{R}'^n$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $\text{R}'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $\text{R}'$ は同一もしくは異なっているいてもよく、 $\text{R}^m$ は、立体剛性を与える該 $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ と $(\text{C}_5\text{H}_7)_m \text{R}'^m \text{C}_5\text{H}_7 \text{R}'^n$ 環の間の構造ブリッジであり、 $\text{Q}$ は炭化水素基であり、 $\text{Me}$ は、元素の周期律表中の位置としてIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そして $p$ は、 $\text{Me}$ の原子価引く2であり、ここで、 $\text{R}'$

は、フルオレン配位子上のC2とC7に存在しているかさ高い置換基であり、少なくとも1-ブチルと同じ程かさ高い]を有するメタロセン化合物を選択し、

b) このメタロセン化合物を含んでいる触媒を生じさせ、

c) この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入した後、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持し、そして  
d) この反応ゾーンからポリマーを抽出する、ことを含む、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させることで、より高い融点のポリオレフィン類を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる方法。

【請求項5】 a) 一般式

【化5】  $R''(C_5H_9)(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)MeQ$ 。

【式中、 $(C_5H_9)$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なってもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_5H_9)$ と $(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)$ 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてIIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、 $R'$ は、フルオレン配位子上のC4とC5に存在しているかさ高い置換基であり、少なくともメトキシまたはジメチルアミノと同じ程かさ高い]を有するメタロセン化合物を選択し、

b) このメタロセン化合物を含んでいる触媒を生じさせ、

c) この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入した後、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持する、ことを含む、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させることで、より低い融点のポリオレフィン類を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる方法。

【請求項6】 a) 一般式

【化6】  $R''(C_5H_9)(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)MeQ$ 。

【式中、 $(C_5H_9)$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)$ はフルオレニル基であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なってもよく、 $R''$ は、立体

剛性を与える該 $(C_5H_9)$ と $(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)$ 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基またはハロゲンであり、Meは、IIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、 $R'$ は、フルオレン配位子上のC1、C2、C3か或はC2とC7における電子供与置換基であり、1-ブチル、ジメチルアミノ、塩素、フッ素またはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

b) 環状形態の一般式 $(R-A1-O)$ および線状形態の一般式 $R(R-A1-O)_nA1R$ 、【式中、Rは1-5個の炭素を有するアルキル基であり、そしてnは約1から約20の整数である】を有する有機アルミニウム化合物、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより低い分子量を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【請求項7】 a) 一般式

【化7】  $R''(C_5H_9)(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)MeQ$ 。

【式中、 $(C_5H_9)$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)$ はフルオレニル基であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なってもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_5H_9)$ と $(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)$ 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基またはハロゲンであり、Meは、IIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、 $R'$ は、フルオレン配位子上のC1、C2、C3か或はC2とC7における電子供与置換基であり、1-ブチル、ジメチルアミノ、塩素、フッ素またはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

b) ルイス酸イオン系イオン化剤、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより低い分子量を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【請求項8】 a) 一般式

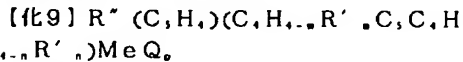
【化8】  $R''(C_5H_9)(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)MeQ$ 。

【式中、 $(C_5H_9)$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なってもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_5H_9)$ と $(C_5H_8R' \cdot C_5H_8R' \cdot)$ 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基またはハロゲンであり、Meは、IIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、 $R'$ は、フルオレン配位子上のC1、C2、C3か或はC2とC7における電子供与置換基であり、1-ブチル、ジメチルアミノ、塩素、フッ素またはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

、 $\dots R' \dots C, C, H, \dots R' \dots$ ) 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

b) 環状形態の一般式(R-A1-O)および線状形態の一般式R(R-A1-O)<sub>n</sub>A1R<sub>n</sub>〔式中、Rは1-5個の炭素を有するアルキル基であり、そしてnは1から約20の整数である〕を有する有機アルミニウム化合物、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高い分子量を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

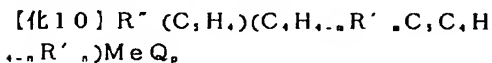
【請求項9】 a) 一般式



〔式中、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)は、シクロペンタジエニル環であり、そして(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>...R'...C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H...R'...)は置換シクロペンタジエニル環であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なっているもよく、R''は、立体剛性を与える該(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)と(C<sub>2</sub>H...R'...C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H...R'...)環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

b) ルイス酸イオン系イオン化剤、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高い分子量を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【請求項10】 a) 一般式

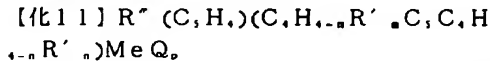


〔式中、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)は、シクロペンタジエニル環であり、そして(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>...R'...C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H...R'...)は置換シクロペンタジエニル環であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なっているもよく、R''は、立体剛性を与える該(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)と(C<sub>2</sub>H...R'...C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H...R'...)環の間の構造ブリッジであ

り、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

b) 環状形態の一般式(R-A1-O)および線状形態の一般式R(R-A1-O)<sub>n</sub>A1R<sub>n</sub>〔式中、Rは1-5個の炭素を有するアルキル基であり、そしてnは1から約20の整数である〕を有する有機アルミニウム化合物、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高いポリマー収率でシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

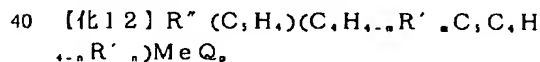
【請求項11】 a) 一般式



〔式中、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)は、シクロペンタジエニル環であり、そして(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>...R'...C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H...R'...)は置換シクロペンタジエニル環であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なっているもよく、R''は、立体剛性を与える該(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)と(C<sub>2</sub>H...R'...C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H...R'...)環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

b) ルイス酸イオン系イオン化剤、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高いポリマー収率でシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【請求項12】 a) 一般式



〔式中、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)は、シクロペンタジエニル環であり、そして(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>...R'...C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H...R'...)は置換シクロペンタジエニル環であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なっているもよく、R''は、立体剛性を与える該(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)と(C<sub>2</sub>H...R'...C<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H...R'...)環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中

の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC2とC7に存在しているかさ高い置換基であり、少なくとも1-ブチルと同じ程かさ高い]を有するメタロセン、

b) 環状形態の一般式(R-A1-O)および線状形態の一般式R(R-A1-O)<sub>n</sub>A1R<sub>2</sub>〔式中、Rは1-5個の炭素を有するアルキル基であり、そしてnは1から約20の整数である〕を有する有機アルミニウム化合物、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高い融点を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【請求項13】 a) 一般式

〔化13〕R<sup>m</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>

〔式中、(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>は、シクロペンタジエニル環であり、そして(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>は置換シクロペンタジエニル環であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なっているてもよく、R<sup>m</sup>は、立体剛性を与える該(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)と(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC2とC7に存在しているかさ高い置換基であり、少なくとも1-ブチルと同じ程かさ高い]を有するメタロセン、

b) ルイス酸イオン系イオン化剤、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高い融点を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【請求項14】 a) 一般式

〔化14〕R<sup>m</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>

〔式中、(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>は、シクロペンタジエニル環であり、そして(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>は置換シクロペンタジエニル環であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なっているてもよく、R<sup>m</sup>は、立体剛性を与える該(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)と(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'

は、フルオレン配位子上のC4とC5に存在しているかさ高い置換基であり、少なくともメトキシまたはジメチルアミノと同じ程かさ高い]を有するメタロセン、

b) 環状形態の一般式(R-A1-O)および線状形態の一般式R(R-A1-O)<sub>n</sub>A1R<sub>2</sub>〔式中、Rは1-5個の炭素を有するアルキル基であり、そしてnは1から約20の整数である〕を有する有機アルミニウム化合物、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより低い融点を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【請求項15】 a) 一般式

〔化15〕R<sup>m</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>

〔式中、(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>は、シクロペンタジエニル環であり、そして(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>は置換シクロペンタジエニル環であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なっているてもよく、R<sup>m</sup>は、立体剛性を与える該(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)と(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC4とC5に存在しているかさ高い置換基であり、少なくともメトキシまたはジメチルアミノと同じ程かさ高い]を有するメタロセン、

b) ルイス酸イオン系イオン化剤、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより低い融点を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【請求項16】 一般式

〔化16〕R<sup>m</sup>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>

〔式中、(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>は、シクロペンタジエニル環であり、そして(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>はフルオレニル基であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なっているてもよく、R<sup>m</sup>は、立体剛性を与える該(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)と(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>R<sup>n</sup>・C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・R<sup>n</sup>・MeQ<sub>n</sub>環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基またはハロゲンであり、Meは、ⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC1、C2、C3か或はC2とC7における電子供与置換基であり、1-ブチル、ジメチルアミノ、塩素、フッ素またはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有して





触媒を用いて製造されたシンジオタクティックポリオレフィン類の融点および分子量が影響を受けることを見出した。

【0002】本発明は、ポリオレフィン類、特にポリプロピレンの製造におけるメタロセン触媒の使用、並びにこの触媒の構造変化で該ポリマー生成物が示す特定の性質を変化させる能力に関するものである。特に、該メタロセン触媒中のフルオレン配位子が有するアリール環上の置換基の位置によって、これらのポリマー生成物の融点および分子量が変化することを見出した。

【0003】

【従来技術の説明】メタロセン形態の遷移金属触媒はある期間に渡って知られていたが、ごく最近まで、上記触媒は、主にアタクティックポリマーを生じさせるのみであったが、このポリマーは、結晶形態であるイソタクティックおよびシンジオタクティックポリマー類と同じ程の有用性は示さない。メタロセン触媒中のシクロペンタジエニル環の間にブリッジを取り付け、そしてこれらの環の上に1個以上の置換基を取り付けてこの化合物が立体剛性とキラル性の両方を示すようにすることによって、より高いパーセントでイソタクティックポリマーを製造することができることを見出した。他方、ブリッジで連結している、異なる置換基を有するシクロペンタジエニル環を含んでいるアキラル性配位子から誘導される立体剛性メタロセン類は、高いパーセントでシンジオタクティックポリマーを生じさせた。

【0004】エチレン重合用触媒としてメタロセン類を用いることは本分野で知られている。ドイツ国特許出願2,608,863には、ビス(シクロペンタジエニル)-チタンジアルキルとアルミニウムトリアルキルと水とから成る、エチレン重合用触媒系が開示されている。ドイツ国特許出願2,608,933には、一般式(シクロペンタジエニル)<sub>2</sub>ZrY<sub>2</sub> [式中、Yは、R<sub>1</sub>C(H<sub>2</sub>)AlR<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>AlR<sub>2</sub>およびCH<sub>3</sub>CH(AlR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を表し、ここで、Rはアルキルまたはメタロアルキルを表し、そしてnは1-4の範囲の数である]を有するジルコニウムメタロセン類から成るエチレン重合触媒系が開示されており、そしてこのメタロセン触媒は、アルミニウムトリアルキル共触媒と水との組み合わせである。エチレンと他のアルファ-オレフィン類の重合における触媒としてのメタロセン類の使用もまた本分野で知られている。Kaminsky他の米国特許番号4,542,199には、オレフィン類の重合方法、特にポリエチレンおよびポリエチレンと他のアルファ-オレフィン類のコポリマー類の製造方法が開示されている。この開示されている触媒系には、式(シクロペンタジエニル)<sub>2</sub>MeRHAl [式中、Rは、ハロゲン、シクロペンタジエニルまたはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル基であり、Meは遷移金属、特にジルコニウムであり、そしてHalは、ハロゲン、特に塩素である]を有する触媒が含ま

れている。この触媒系にはまた、線状分子のための一般式Al<sub>2</sub>OR<sub>2</sub>(Al(R)-O)<sub>n</sub>および/または環状分子のための一般式(Al(R)-O)<sub>n</sub> [式中、nは4-20の数であり、そしてRはメチルまたはエチル部分である]を有するアルミノキサンが含まれている。同様な触媒系が米国特許番号4,404,344に開示されている。

【0005】米国特許番号4,530,914には、エチレンを重合させて幅広い分子量分布、特に二頂もしくは多頂分子量分布を有するポリエチレンを生じさせる触媒系が開示されている。この触媒系は、少なくとも2つの異なるメタロセン類とアルモキサンから構成されている。この特許は、これらの環が立体剛性を示すようにする動きをするブリッジを有していてもよいメタロセン類を開示している。このブリッジはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキレン基、ジアルキルゲルマニウムもしくはケイ素、或はアルキルホスフィンまたはアミン基であるとして開示されている。

【0006】ヨーロッパ特許出願0185918には、オレフィン類を重合させるための、立体剛性を示すキラル性メタロセン触媒が開示されている。これらのシクロペンタジエニル基の間のブリッジは1-4個の炭素原子を有する線状炭化水素もしくは3-6個の炭素原子を有する環状炭化水素であるとして開示されている。この出願は、この触媒中で用いられる遷移金属としてジルコニウムを開示しており、そして線状もしくは環状アルモキサンが共触媒として用いられている。この触媒系は、高いイソタクティック指数を示すポリマー生成物を生じさせると開示されている。

【0007】ポリオレフィン類、原則としてポリプロピレンは3種の主要形態、即ちイソタクティック、シンジオタクティックおよびアタクティックで製造され、この最初の2つは結晶性を示し、そして後者が非晶性を示し得ることは公知である。触媒を用いて3種類のポリマー全てを製造することも可能であるが、アタクティックポリマーの量が非常に少ない主にイソタクティックもしくはシンジオタクティックのポリマーを生じさせる触媒が望まれている。米国特許番号4,892,851には、シンジオタクティックポリオレフィン類の製造で用いるためのメタロセン触媒が開示されている。この触媒は、シクロペンタジエニル環の1つが他の環とは本質的に異なる様式で置換されているところの、ブリッジを有するメタロセンを含んでいる。この種類の触媒は高いシンジオ特異性(syndiospecific)を示し、そして新規なミクロ構造を有するポリマーを生じさせることも開示されている。この発明は更に、重合工程でこれらの触媒の1種以上を用いることを包含している。この触媒は、一般に、式

【0008】

〔化21〕R<sup>-</sup>(CpR<sub>n</sub>)(CpR'<sub>n</sub>)MeQ<sub>2</sub>

〔式中、各々のCpは、シクロペンタジエニルもしくは置換シクロペンタジエニル環であり、各々のR<sub>n</sub>およびR'は、同一もしくは異なり、1-20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、R<sup>\*</sup>は、この触媒に立体剛性を与える2つのCp環の間の構造ブリッジであり、Meは、元素の周期律表の4b、5bまたは6b族の金属であり、各々のQは、1-20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基またはハロゲンであり、0 ≤ k ≤ 3であり、1 ≤ m ≤ 4であり、0 ≤ n ≤ 4であり、そしてここで、R'は、(CpR')が(CpR<sub>n</sub>)とは立体的に異なる環であるように選択される〕で記述される。この発明は更に、この触媒の構造によってシンジオタクチックポリマーの特性が影響を受けることも開示している。この発明は、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類からの、主に結晶性を示すポリマー全てに有効性であると考えられる。

【0009】この発明は、プロピレンおよび高級アルファオレフィン類を重合させる時のメタロセン触媒における、フルオレン配位子中のアリール環に付加させる置換基を変化させることに関して行った発見に関するものである。特に、これらの成分を変化させることによってポリマーの物性を調節することが可能であることを見出した。

【0010】

【発明の要約】フルオレン配位子が有するアリール環上に種々の置換基を取り付けるとポリオレフィンの融点に変化することを見出した。これは重要な発見である、と言うのは、今までは、異なる量のエチレンを用いて重合を行うことで異なる融点範囲を有するコポリマー類を製造することによってポリマー生成物の融点を変化させるのが商業的実施であったからである。エチレンを用いないで異なる融点を有するホモポリマーを製造することが望まれている。本発明は、この重合で用いられるメタロセン触媒の構造を変化させることによって異なる融点のホモポリマーを製造する方法を提供するものである。

【0011】同様に、メタロセン触媒が有するフルオレン配位子のアリール環上の置換基を変化させると、異なる分子量を有するポリマー類が生じることも見出した。従って、この触媒中の置換基を変化させることによってポリマー生成物の分子量を調節することができる。従って、本発明は、ポリマー生成物が有する融点および分子量の両方を変化させる方法を提供するものである。

【0012】本発明はまた、一般式

【0013】

〔化22〕R<sup>\*</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>...R'...C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>...R'...Me)Q

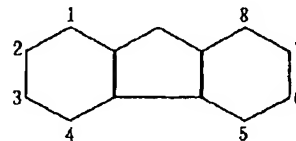
〔式中、(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)は、シクロペンタジエニル環であり、そして(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>...R'...C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>...R'...)は、置換シクロペンタジエニル環、好適にはフルオレニル基で

あり、R'は、1-20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキルまたはアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なってもよく、R<sup>\*</sup>は、立体剛性を与える該(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)と(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>...R'...C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>...R'...)環の間の構造ブリッジであり、好適には1-4個の炭素原子を有するアルキレン基、ケイ素ヒドロカルビル化合物、ゲルマニウムヒドロカルビル化合物、アルキルホスフィン、アルキルアミン、ホウ素化合物またはアルミニウム化合物であり、そして該ブリッジを生じるこれらのおよび他のヒドロカルビル基のいずれかを含んでいてもよく、Qは、炭化水素基、例えば1-20個の炭素原子を有するアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基或はハロゲンであり、Meは、元素の周期律表中の位置としてIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、1 ≤ m ≤ 4であり、0 ≤ n ≤ 4であり、そしてpは、Meの原子価引く2である〕で記述されるメタロセンに有機アルミニウム化合物を接触させることを含む、オレフィン類の重合方法も提供する。

【0014】このメタロセンの構造は、以下

【0015】

〔化23〕



【0016】で示される。R'の好適な位置には、C1、C2、C3、C4；C1、C8；C2、C7；C3、C6；およびC4、C5が含まれる。フルオレンのための置換基の選択は、立体的なかさ高さ、並びにそれらが誘起的か或は共鳴を通して電子を供与もしくは求引する能力を基としている。これらの置換基には、アルキルおよびアリール基、並びにヘテロ原子含有基、例えばハロゲン類、アルコキシ基、アルキルアミノ基、そしてケイ素、ゲルマニウムおよび錫などのIVB族元素を含んでいるアルキル誘導体が含まれる。

【0017】このメタロセン触媒と有機アルミニウム化合物にオレフィンモノマーを添加する。重合が生じた後、ポリマー生成物を取り出す。この方法は、このポリマーのキシレン不溶画分中の反転数(number of inversions)を調節することによってこのポリマー生成物が示す融点を調節する、ことを特徴としている。この反転数は該R'基の影響を受ける。従って、このポリマー生成物が示す融点は、該メタロセンのフルオレン配位子が有するアリール環上のR'置換基を変化させることによって変化し、そして調節され得る。

【0018】このフルオレン上の一定の置換基に関し

て、このポリマーの収率（触媒効率）およびポリマー特性、例えば融点および分子量などは、その置換位置に依存していることを見出した。フルオレン上の一定の置換部位に関して、このポリマーの収率およびポリマー特性、例えば分子量および融点などは、その置換基の性質に依存していることを見出した。更に、該フルオレン環上の異なる種類の置換基が示すポリマー特性への効果は付加的であることも見出した。

【0019】

【発明の詳細な記述】本発明は、ポリマー類のキシレン不溶画分が有する鎖中の反転数を調節することによってポリマーの融点を調節する方法を提供するものである。この反転数は、今度は、この触媒が有する構造および組成によって調節され、そしてこの反転数、従ってこのポリマー生成物が有する融点は、その触媒を変化させることによって調節され、そして変化し得る。特に、該フルオレン配位子が有するアリール環上のR'置換基を変化させると融点を変化することを見出した。更に、該触媒中の該フルオレン配位子が有するアリール環上の置換基を変化させると、そのポリマー生成物の分子量も変化する

ことを見出した。このような有益な利点は、本発明に関する以下の詳述および添付実施例から更に明らかになるであろう。通常、遷移金属化合物から製造される触媒系を用いてプロピレンもしくは他のアルファオレフィンを重合させると、このポリマーは、炭化水素に不溶な結晶性画分と炭化水素に溶解する非晶質画分とから成る混合物を含んでおり、これらは、適切な溶媒で分離され得る。本発明で記述するように、該配位子に加えられる置換基の組成および位置は、融点および分子量の如きポリマー特性に影響を与える。

【0020】本発明で用いる如きメタロセン触媒は、立体剛性を示す必要があるが、キラル性もしくはアキラル性であってもよい。環間ブリッジを用いて剛性を達成する。この触媒は、式

【0021】

【化24】 $R''(C_5H_5)(C_5H_4-R'-C_5H_4-R')MeQ$

【式中、 $(C_5H_5)$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_5H_4-R'-C_5H_4-R')$ は置換シクロペンタジエニル環であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なってもよく、R''は、立体剛性を与える該 $(C_5H_5)$ と $(C_5H_4-R'-C_5H_4-R')$ 環の間の構造ブリッジであり、好適には、1-4個の炭素原子を有するアルキレン基、または7-20個の原子を有するアリールアルキルもしくはジアリールアルキル基、ケイ素ヒドロカルビル化合物、ゲルマニウムヒドロカルビル化合物、アルキルホスフィン、またはアルキルアミンであり、Qは炭化水

素基、例えば1-20個の炭素原子を有するアルキル、アリール、アルケニル、アルキルアリールまたはアリールアルキル基、或はハロゲンであり、Meは、元素の周期律表中の位置としてIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であって記述され得る。

【0022】1-4個の炭素原子を有するアルキレン基の例は、メチレン、エチレン、プロピレンおよびブチレンである。例となるヒドロカルビル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、フェニル、そして適宜これらのアルキル基の構造異性体である。例となるハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素またはヨウ素であり、フッ素および塩素が好適である。

【0023】好適な遷移金属は、IVB族の金属、例えばチタン、ジルコニウムおよびハフニウムである。Qは、好適にはメチル基または塩素であり、そしてpは好適には2である。 $(C_5H_4-R'-C_5H_4-R')$ は、好適にはフルオレニル基を形成している。示したように、このシクロペンタジエニル環に他の炭化水素基を取り付けてもよい。本発明は、上記式中に挙げる化合物いずれかの間でR'置換基を変化させ、その結果として、異なる特性を有するポリマー生成物を生じさせるようにするものである。好適なR'ブリッジ成分はアルケニル基、例えばメチレン、エチレンおよびイソプロピルなど、ジアリールメチル、例えばジフェニルメチルなど、アルキルケイ素もしくはシクロアルキルケイ素、例えばシクロプロピルケイ素などであり、最も好適なものはイソプロピルまたはジフェニルメチルである。

【0024】本技術分野で知られている方法を用いて、本発明で用いるメタロセン触媒を製造する。この触媒の合成は、一般に、下記の多段階合成シーケンスを伴っている：a)置換フルオレンの製造；b)配位子の製造；c)メタロセンの製造。上記フルオレンが商業的に入手できない場合でも、公開されている文献操作に従って置換フルオレン類を製造した。例えば、4-メトキシフルオレン、2-ジメチルアミノフルオレン、2,7-ジクロロフルオレン、2,7-ジフルオロフルオレンおよびメチレンフェナントレンをAldrich Chemical Companyから購入した。「J. Chem. Soc.」、2034 (1953)；J. Chem. Soc.、870 (1954)；およびVogel著「実用有機化学のテキストブック」(Text Book of Practical Organic Chemistry)、第4版、1978 (671頁)に記述されている操作を用い、市販されている2,7-ジアミノフルオレンとトリメチルホスファイトから2,7-ビス(ジメチルアミノフルオレン)を製造した。Vog

e1 著「実用有機化学のテキストブック」、第4版、1978(755頁)に記述されているようにして、水酸化ナトリウム水溶液存在下のジメチルスルホキサイド中で、商業的に入手可能な1-, 2-および3-ヒドロキシフルオレン類とジメチルスルフェートとを反応させることによって、それらのメトキシ誘導体への変換を達成した。p-トルエンスルホン酸が入っているエタノール中、炭素上10%のPd存在下、2-ヒドロキシフルオレンの水添を行うことによって、2-ヒドロキシフルオレンも合成した。本技術分野で知られている標準的有機変換を用いた2段階で、4-メチルフルオレンの合成を達成した。最初に、4-カルボキシフルオレンと水素化リチウムアルミニウムとを反応させることで、4-ヒドロキシメチルフルオレンが得られ、これを、炭素上10%のPd存在下エタノール中で水添することにより、4-メチルフルオレンが得られた。上述した4-ヒドロキシメチルフルオレンと水酸化ナトリウムとをTHF中で反応させた後、このナトリウムアルコキサイドとヨウ化メチルとを反応させることで、4-メチレンメトキシフルオレンが得られた。文献「J. A. Chem. Soc.」75、2663(1953)および「Ohio. J. Sci.」, 65、187(1965)に記述されている操作を用い数段階で、5-メチルアントラニル酸からの2, 7-ジメチルフルオレン合成を達成した。文献「Synthesis」, 336(1984)に記述されているように、ニトロメタン中の塩化アルミニウム存在下、4-メトキシフルオレンと2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールとを反応させることによって、4-メトキシフルオレンからの2, 7-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフルオレン製造を達成した。

【0025】文献「Synthesis」, 336(1984)に記述されているように、ニトロメタン中の塩化アルミニウム存在下、フルオレンと2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールとを反応させることによって、2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレン製造を達成した。

「Journal of Organic Chemistry」, 48、1854-1862、1983中の同様なシステムに関して記述されているように、有機パラジウム触媒存在下で2, 7-ジヨードフルオレンとtert-ブチルアセチレンとを反応させることによって、2, 7-ジ-tert-ブチルエチニルフルオレンの合成を達成した。

【0026】フルベンもしくは置換フルベンを、一般式  $M[C_6H_4R'_1C_6H_4R'_2]$  (式中、MはI族の金属である) を有する置換シクロペンタジエニル化合物のアルカリ金属塩に接触させることで、ブリッジを有する置換ジシクロペンタジエン (以後配位子と呼ぶ) を生じさせることによって、ブリッジを有する置換ジシクロペンタジエニル配位子の合成を達成した。本技術分野で知られているように、フルベンは  $Cp=C$  であり、

ここで、炭素原子が二重結合で結合してシクロペンタジエニル環を生じている。ここで用いる置換フルベンは  $Cp=CR'$  を意味することを意図しており、ここで、フルベンの末端炭素原子は、同一もしくは異なっているもよい  $R'$  で置換されている。該メタロセンへのこれらの配位子の変換を、真空雰囲気乾燥ボックス (Vacuum Atmospheres Dry box) またはShelenk技術を用いた不活性ガス雰囲気下で行った。これらの溶媒を予め乾燥した後、不活性雰囲気下で蒸留した。この実験操作は、文献「J. Am. Chem. Soc.」110、6255(1988)に記述されていた。

【0027】以下に示す実施例は、該フルオレニル環上に種々の置換基を有するメタロセンを得るための触媒合成および操作方法を説明するものである。これらの実施例では、本発明を説明する目的で種々のジルコノセン類 (zirconocenes) およびハフノセン類 (hafnocenes) を用いたが、チタノセン (titanocene) および他のメタロセン触媒に関しても同様な結果が期待される。

【0028】

【実施例】

#### 実施例1

【0029】

【化25】  $iPr(4-OCH_2Flu)(Cp)ZrCl_2$ 、エーテル50mL中の  $iPr[4-OCH_2Flu](Cp)(2.84g, 9.4$  ミリモル) から成る溶液に、エーテル中のメチルリチウム (1.4M, 20.7 ミリモル) を室温で加えた後、2時間攪拌した。約10 mLの乾燥テトラヒドロフラン (THF) を加えた後、一晩攪拌した。ペンタン (100mL) を加えることでこのジアニオンの全てを沈澱させ、そして溶媒をカニユーレで取り出した。痕跡量の溶媒を真空中で除去した。残存している固体を  $-78^\circ C$  に冷却した後、予め  $-78^\circ C$  に冷却した塩化メチレン (60mL) をカニユーレで加えた。このジアニオン溶液に、予め  $-78^\circ C$  に冷却した塩化メチレン (60mL) 中の四塩化ジルコニウム (2.20g) から成るスラリーをカニユーレで加えた。この反応混合物をゆっくりと室温にし、そして一晩攪拌した。この暗赤色の溶液を濾過し、そしてこの濾液を1/10体積になるまで濃縮した。この濃縮液にトルエン/ペンタン混合物を添加すると、生成物が沈澱した。溶媒をカニユーレで取り出し、この生成物をトルエン/ペンタン混合物で洗浄した後、真空中で乾燥した。

【0030】実施例2

【0031】

【化26】

$iPr[2,7-(CH_3)_2Flu](Cp)ZrCl_2$ 、 $iPr[(2,7-(CH_3)_2Flu)Cp](3.0g, 10$  ミリモル) の無水エーテル (75mL) 懸濁液

に、エーテル中のメチルリチウム（1.4M、22ミリモル）を加えた後、2から4時間攪拌した。無水THF（10mL）を加えた後、18時間攪拌した。この暗赤色の溶液を濃縮し、そして乾燥ベンタンを加えることで、オレンジ色の固体状沈澱物が生じた。この固体をベンタンで2回洗浄した後、120mLの新鮮なベンタンの中に懸濁させた。このジアニオン懸濁液の中に、アルゴン圧力下で、乾燥ベンタン中の $ZrCl_4$ スラリーをカニューレで加えた。2時間攪拌した後、THF（5mL）を加え、そしてこの混合物を一晚攪拌した。有機層をデカンテーションで除いた後、固体を乾燥ベンタンで洗浄した。この洗浄した固体を、乾燥塩化メチレンに溶解させた後、濾過した。この濾液から溶媒を除去することで赤色がかったオレンジ色の固体が生じた。この固体の一部を乾燥塩化メチレンに再溶解させ、濃縮した後、 $-10^{\circ}C$ に冷却した。沈澱してきた固体を濾過し、真空下で乾燥した後、窒素下で保存した。収率20-40%。

#### 【0032】実施例2

【0033】

【化27】 $Ph_2C\{2,7-[C(CH_3)_2]_2Flu\}(Cp)ZrCl_4$   
250mLの乾燥THF中の（シクロペンタジエニル）（9-[2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル）ジフェニルメタン（4.0g、8.3ミリモル）から成る溶液に、エーテル中のメチルリチウム溶液（1.4M、11.8mL、16.5ミリモル）を滴下した後、一晚攪拌した。真空下で溶媒を除去した後、残存する赤色油状物を乾燥ヘキサン/乾燥エーテル（10:1）混合物で洗浄した。この赤色ジアニオンと $ZrCl_4$ とを反応させ、そして実施例1に記述するようにして、この粗触媒を精製した。

#### 【0034】実施例4

【0035】

【化28】 $iPr(2-OCH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$   
乾燥THF（50mL）中の $iPr[(2-OCH_3Flu)Cp]$ （1.68g、5.6ミリモル）から成る懸濁液に、エーテル中のメチルリチウム（1.4M、14.0ミリモル）を加えた後、室温で攪拌した。真空下で溶媒を除去した後、この残渣をエーテル/ベンタン混合物で洗浄することにより、暗赤色固体としてジアニオンが得られた。次の $ZrCl_4$ との反応を、実施例1に記述した条件下で行った。

#### 【0036】実施例5

【0037】

【化29】 $iPr(1-OCH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$   
実施例2に記述した操作を用いて、 $iPr[(1-OCH_3Flu)Cp]$ を $iPr(1-OCH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$ に変換した。この粗生成物をトルエンから再結晶することでピンク色の固体が得られた。

#### 【0038】実施例6

【0039】

【化30】 $iPr(3-OCH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$   
実施例2に記述した操作を用いて、 $iPr[(3-OCH_3Flu)Cp]$ を $iPr[(3-OCH_3Flu)Cp]ZrCl_4$ に変換した。この粗生成物をトルエンから再結晶した。

#### 【0040】実施例7

【0041】

【化31】

$iPr(4-CH_2OCH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$   
実施例2の操作を用いて、 $iPr[(4-CH_2OCH_3Flu)Cp]$ を $iPr[(4-CH_2OCH_3Flu)Cp]ZrCl_4$ に変換した。

#### 【0042】実施例8

【0043】

【化32】

$iPr(4-N(CH_3)_2Flu)(Cp)ZrCl_4$   
実施例2に記述した操作を用いて、 $iPr[(4-N(CH_3)_2Flu)Cp]$ を $iPr[4-N(CH_3)_2Flu](Cp)ZrCl_4$ に変換した。

#### 【0044】実施例9

【0045】

【化33】

$iPr(2-N(CH_3)_2Flu)(Cp)ZrCl_4$   
実施例2に記述した操作に従って、相当する配位子から $iPr[(2-N(CH_3)_2Flu)Cp]ZrCl_4$ を製造した。

#### 【0046】実施例10

【0047】

【化34】 $iPr(4-CH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$   
実施例1に記述した操作を用いて、 $iPr[(4-CH_3Flu)Cp]$ と $ZrCl_4$ とを反応させた。この純粋でない $iPr[(4-CH_3Flu)Cp]ZrCl_4$ のサンプルをトルエンで繰り返し洗浄した後、トルエン/塩化メチレンで抽出し、濾過し、そして溶媒を除去することによって、これの精製を行った。

#### 実施例11

【0048】

【化35】

$iPr(2,7-Cl_2Flu)(Cp)ZrCl_4$   
 $iPr[(2,7-Cl_2Flu)Cp]$ （3.6g、10.6ミリモル）を乾燥エーテル（100mL）の中に溶解させた後、 $0^{\circ}C$ に冷却した。エーテル中のメチルリチウム（1.4M、17mL、23.8ミリモル）を加えた後、気体の発生が静まるまで $0^{\circ}C$ で攪拌した。この溶液を室温にした後、一晚攪拌した。このエーテル溶液を濃縮し、そして90mLのヘキサンを加えた。赤色の糊状の残渣が得られ、これをエーテル/ヘキサンで洗浄した。真空下で溶媒を除去した。この得られる固体状

のジアニオンと  $ZrCl_4$  とを、実施例1に記述した操作で反応させた。

【0049】実施例12

【0050】

【化36】

$iPr\{2,7-[N(CH_3)_2]_2Flu\}(Cp)ZrCl_4$   
 $iPr[2,7-\{N(CH_3)_2\}_2Flu]Cp]$   
 (2.63g, 7.3ミリモル)を乾燥エーテル(55 mL)の中に懸濁させた後、エーテル中のメチルリチウム溶液(1.4M, 16.1ミリモル)を加え、そして一晩攪拌した。この得られる懸濁液に更にエーテル(25-30 mL)を加え、そして溶媒をカニューレで取り出した。この固体をベンタンで洗浄し、そして新しいベンタン(125 mL)の中に懸濁させた。その後の操作は実施例2に記述したのと同じであった。

【0051】実施例13

【0052】

【化37】 $iPr\{2,7-[N(CH_3)_2]_2Flu\}(Cp)Zr(CH_3)_2$

塩化リチウムを含んでいる該粗ジクロロ錯体とメチルマグネシウムクロライドとをTHF中で反応させることにより、 $iPr[2,7-\{N(CH_3)_2\}_2Flu]Cp]ZrCl_4$ を $iPr[2,7-\{N(CH_3)_2\}_2Flu]Cp]Zr(CH_3)_2$ に変換した。

【0053】実施例14

【0054】

【化38】 $iPr\{4-OCH_3-2,7-[C(CH_3)_3]_2Flu\}(Cp)ZrCl_4$   
 エーテル(40 mL)中の $iPr[2,7-ジ-tert-ブチル-4-OCH_3Flu]Cp]$ (1.3g, 3.1ミリモル)から成る溶液に、エーテル中のメチルリチウム(1.4M, 6.5ミリモル)を加え、そして一晩攪拌した。真空下で溶媒を除去した後、ヘキサン(100 mL)を加えた。上澄み液を除去し、そして残渣をヘキサンで洗浄した。このヘキサン洗浄液から、未反応材料が0.8g回収された。このヘキサンに不溶な残渣をヘキサンの中に懸濁させ、そして反応開始配位子に等しい量の $ZrCl_4$ を加えた後、一晩攪拌した。上澄み液をカニューレで取り出し、残渣をヘキサンで洗浄した。残存する黒色粉末を乾燥塩化メチレンに溶解させた後、濾過した。溶媒を除去することで、暗緑色の固体が得られ、これは、HNMRで、標的錯体のジクロライド、モノメチルクロライドおよびジメチル誘導体から成る混合物であることが確認された。

【0055】実施例15

【0056】

【化39】 $iPr(4-OCH_3Flu)(Cp)HfCl_4$   
 $ZrCl_4$ の代わりに $HfCl_4$ を用い、実施例1に記述したのと同様にして、 $iPr[4-OCH_3Flu]Cp]$ と $HfCl_4$ との反応を行って $iPr[4-O$

$CH_3Flu]Cp]HfCl_4$ が得られた。

【0057】実施例16

【0058】

【化40】 $iPr(2,7-F_2Flu)(Cp)ZrCl_4$   
 実施例14に記述したのと同様にして、 $iPr(2,7-F_2Flu)(Cp)$ と $ZrCl_4$ との反応を行って $iPr(2,7-F_2Flu)(Cp)ZrCl_4$ が得られた。この粗触媒を塩化メチレンに溶解させ、濾過し、濾液を濃縮し、冷却した後、最終的に沈澱してきた純粋な触媒を濾過することによって、これの精製を行った。

【0059】実施例17

【0060】

【化41】 $iPr(2,7-(C\equiv CC(CH_3)_2)Flu)(Cp)ZrCl_4$   
 $iPr(2,7-(C\equiv CC(CH_3)_2)Flu)(Cp)$ と $ZrCl_4$ との反応を、この配位子のエーテル溶液に2.2当量のn-ブチルリチウムを添加しそして一晩攪拌することによって行った。穏やかなアルゴン流下でエーテルを蒸発させた。得られる紫色の固体をヘキサンで2回洗浄した後、新しいバッチのヘキサンの中に懸濁させた。ヘキサン中の $ZrCl_4$ スラリーを添加した後、一晩攪拌した。カニューレを用いてヘキサンを除去し、得られる固体をヘキサンで洗浄し、そして真空下で乾燥した。この精製操作は実施例16に記述したのと同じであった。

【0061】 $iPr(4-OCH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$ 、イソプロピル(4-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド  
 $iPr[2,7-(CH_3)_2Flu](Cp)ZrCl_4$ 、イソプロピル(2,7-ジメチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド  
 $Ph_2C\{2,7-[C(CH_3)_3]_2Flu\}(Cp)ZrCl_4$ 、  
 ジフェニルメチル(2,7-ジ-tert-ブチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr(2-OCH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$ 、イソプロピル(2-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr(1-OCH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$ 、イソプロピル(1-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr(3-OCH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$ 、イソプロピル(3-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr(4-CH_2OCH_3Flu)(Cp)ZrCl_4$ 、イソプロピル(4-メトキシメチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr[4-[N(CH_3)_2]Flu](Cp)ZrCl_4$ 、イソプロピル(4-ジメチルアミノフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド



$iPr(2-N(CH_3)_2Flu)(Cp)ZrCl_2$ -イソプロピル(2-ジメチルアミノフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr(4-CH_3Flu)(Cp)ZrCl_2$ -イソプロピル(4-メチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr(2,7-Cl_2Flu)(Cp)ZrCl_2$ -イソプロピル(2,7-ジクロロフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr\{2,7-[N(CH_3)_2]_2Flu\}(Cp)ZrCl_2$ -イソプロピル(2,7-ビス-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr\{2,7-[N(CH_3)_2]_2Flu\}(Cp)Zr(C(H)_3)_2$ -イソプロピル(2,7-ビス-ジ-メチルアミノフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル

$iPr(4-OCH_3,2,7-[N(C(CH_3)_3)Flu](Cp)ZrCl_2$ -イソプロピル(4-メトキシ2,7-ジ-メチルアミノフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr(4-OCH_3Flu)(Cp)HfCl_2$ -イソプロピル(4-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド

$iPr(2,7-F_2Flu)(Cp)ZrCl_2$ -イソプロピル(2,7-ジフルオロフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

$iPr(2,7-(C\equiv C(CH_3)_2)Flu)(Cp)ZrCl_2$ -イソプロピル(2,7-ジ(*t*-ブチルエチニル)フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド。

【0062】この上に記述したメタロセン触媒は、共触媒としての有機アルミニウム化合物との組み合わせで用いられる。好適には、この有機アルミニウム化合物は、環状形態の一般式(R-A1-O)、および線状形態の一般式R(R-A1-O)。A1R<sub>n</sub>で表されるアルモキサンである。これらの一般式において、Rは1-5個の炭素を有するアルキル基であり、そしてnは1から約20の整数である。最も好適には、Rはメチル基である。一般に、例えばトリメチルアルミニウムと水とからのアルモキサン製造において、線状および環状化合物の混合物が得られる。この有機アルミニウム化合物を用いることに対する代替は、メタロセンと中性ルイス酸もしくはイオン系イオン化剤と任意のアルミニウムアルキルとから成る触媒系である。カチオン系メタロセン触媒系の製造方法は、ヨーロッパ特許出願番号90870176.6(公開番号0427697A2)および908701.8(公開番号0426638A2)(これらはここでは参照に入れられる)に記述されている。イオン対であるイオン化剤が、該メタロセンをカチオンに変化させ

る。該イオン化剤のアニオン成分とのイオン対に基づいて、該メタロセンカチオンが形成される。イオン化で取り出された該メタロセン化合物の一部がアニオンを生じ、これが、該イオン化剤のカチオン成分と会合する。このメタロセンセグメントのアニオンと該イオン化剤カチオンとから生じるイオン対は、該メタロセンカチオンおよび該メタロセンカチオン-イオン化剤アニオンのイオン対(これは、オレフィン類の重合で活性を示す触媒である)に関して化学的に不活性であると共に反応性を示さない。

【0063】アルミニウムアルキル、例えばトリエチルアルミニウムは、上記イオン触媒系で収率を改良するに有効性を示す。アルミニウムアルキルは、イオン化過程を増強すると共に触媒毒を捕捉する作用を示すと考えられる。

【0064】本発明で有効な重合操作には本技術分野で知られている如何なる操作も含まれる。一般に、上述したメタロセン化合物を選択し、上述した操作を含む本技術分野で知られているいずれかの操作を用い、該メタロセン化合物を用いて触媒を生じさせ、この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入し、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持し、そしてこの反応ゾーンからポリマーを抽出する。

【0065】以下に示す実施例において、4つの異なる重合操作を用いた。これらは、可能な重合操作の単なる例である、と言うのは、本発明の実施では如何なる公知操作も用いられ得るからである。A、B、CおよびDとして表示する操作を以下に記述する。

【0066】

【重合方法】

方法A(バルク重合)

トルエン中10重量%のMAOの5mLに触媒を溶かし、ステンレス鋼製のサンプル用シリンダーに移し、そして室温で攪拌している1000mLのプロピレンが入っているオートクレーブ反応槽の中に400mLのプロピレンと一緒に仕込んだ。この反応槽の内容物を60℃に5分以内加熱することで、この触媒の前重合をインサイチューで行った。60℃で1時間攪拌した後、未反応のモノマーを迅速に排気しそしてこの反応槽を空気に開放することで、重合を停止させた。分析するに先立って、この反応槽の内容物を真空オープン中で乾燥した。

【0067】方法B(スラリー重合)

2.5mLのMAOの中に触媒を溶かした。反応槽の中に入っている500mLのトルエンに更に2.5mLのMAOを加えた。この触媒溶液を、ステンレス鋼製のサンプル用シリンダーに移した後、熱電対で30℃に温度調節されているトルエンが入っている反応槽の中に、100psiのプロピレンと一緒に仕込んだ。この反応槽の内容物を、100psiのプロピレン圧力下30℃で



1時間攪拌した。この期間が終了した時点で、未反応のモノマーが入っているこの反応槽を迅速に排気しそしてこの反応槽を空気に開放することで、重合を停止させた。このトルエンスラリーに数百ミリリットルのメタノール/4N HCl溶液を加えた。沈殿してきたポリマーを濾過漏斗で集め、分析に先立って、真空オーブン中で乾燥した。

#### 【0068】方法C

MAOを全く用いない以外は方法Aと同様にして、1.4リットルのプロピレンのバルク重合を行った。中性メタロセンをイオン化しそしてこのメタロセンカチオンとのイオン対を生じるイオン化剤としてトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボロネートを用いる。

【0069】トリエチルアルミニウム（TEAL）をトルエンに溶かした後、5psigの窒素下、2リットルのZipperclave反応槽に入れた。この反応槽に1リットルのプロピレンをポンプ輸送した。この混合物を1200rpmで10分間攪拌した。トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボロネートを10mLのトルエンに溶かした。該メタロセンを10mLのトルエンに溶かした。これらの2つの溶液を一緒に室温で5分間混合した。この触媒混合物を、各々の末端にボールバルブが備わっているステンレス鋼製ポンプに入れた。このポンプを通して400mLのプロピレンを該反応槽にポンプ輸送した。この反応槽の内容物を60分間攪拌した。この重合が終了した時点で、この反応槽を冷却し、そして未反応のプロピレンをこの反応槽から排気させた。この反応生成物を真空下で乾燥した。次に、このポリマーの重量を測定し、そして分析を行った。

#### 【0070】方法D

MAOを全く用いない以外は方法Aと同様にして、1.4リットルのプロピレンのバルク重合を行った。中性メタロセンをイオン化しそしてこのメタロセンカチオンとのイオン対を生じるイオン化剤としてN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボロネートを用いる。

【0071】N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボロネートを10mLのトルエンに溶かした。該メタロセンを10mLのトルエンに溶かした。これらの2つの溶液を一緒に室温で5分間混合した。該反応槽に1リットルのプロピレンをポンプ

輸送した。各々の末端にボールバルブが備わっているステンレス鋼製ポンプに該触媒混合物を入れた。このポンプを通して400mLのプロピレンを該反応槽にポンプ輸送した。この反応槽の内容物を60分間攪拌した。この重合が終了した時点で、この反応槽を冷却し、そして未反応のプロピレンをこの反応槽から排気させた。この反応生成物を真空下で乾燥した。次に、このポリマーの重量を測定し、そして分析を行った。

【0072】種々の置換基を有するメタロセン類を用いた重合結果を表1に示す。異なる特性に関して種々の方法で、このポリマー生成物の分析を行うことができる。本発明に特に適切な分析は、融点および分子量に関する分析である。

【0073】本技術分野で知られているDSC（示差走査熱量計）データから、以下の実施例中の融点を得た。表中に反映されている融点は、真の平衡融点ではないが、「重合したままの（as-polymerized）」サンプルを予め450°Kに加熱し、この温度で5分間保持した後、ベースライン補正を用い10°K/分で冷却した時のDSCピーク温度である。シンジオタクチックポリプロピレンを用いた場合、高い方のピーク温度と低い方のピーク温度、即ち2つのピークが得られるのは異常でなく、このデータは、より高いピーク融点を反映している。GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）分析と固有粘度（デカリン溶液、135°C）を用いて、「重合したままの」ポリマー類が有する分子量を計算した。GPCから、 $M_w$ 、即ち重量平均分子量、および $M_n$ 、即ち数平均分子量を得る。 $M_w$ を $M_n$ で割った値は、分子量分布の幅を示す尺度である。

【0074】本技術分野で知られているように、ポリマーの分子量は、ポリマー鎖の伝播率を鎖停止率で割った値に比例している。この比率が変化すると、分子量が変化する。本発明で記述するように、この触媒の構造が変化すると、重合に関するこれらの率の比率が変化すると共に、このポリマーの融点も変化する。

【0075】本発明を一般的に記述してきたが、以下に示す表は本発明の特別な具体例を表しており、そして本発明の実施と利点を示している。これらの具体例は説明の目的で与えるものであり、如何なる様式でもこの明細もしくは請求の範囲を制限することを意図したものではないと理解する。

#### 【0076】

【表1】

表 1

| 触媒<br>(mg) | 溶媒                 | 全 固 | HAO<br>(ml) | 混合温度<br>(℃) | 時間<br>(分) | 吸量<br>(g) | 方 法            | 触媒効率<br>(g/g・時) | 融点<br>(℃) | 分子重*          | NMRデータ (%) <sup>1)</sup> |
|------------|--------------------|-----|-------------|-------------|-----------|-----------|----------------|-----------------|-----------|---------------|--------------------------|
| 0.65       | H                  | Zr  | 5           | 30          | 30        | 22        | B              | 68,000          | 149       | 147,000(1.51) | 0 2.4 3.0 85             |
| 0.56       |                    |     | 5           | 60          | 60        | 157       | A              | 28,000          | 136       | 115,000(1.10) | 0 1.1 1.1 89             |
| 6.0        | 4-CH <sub>3</sub>  | Zr  | 5           | 30          | 60        | 12        | B              | 20,000          | 128       | 60,000(0.586) | 0 2.9 7.3 67             |
| 2.1        |                    |     | 5           | 60          | 60        | 62        | A              | 30,000          | 112       | 42,000(0.850) | 0 2.7 3.0 76             |
| 5.0        | 1-OCH <sub>3</sub> | Zr  | 5           | 30          | 60        | 40        | B              | 8,000           | 142       | 76,000(1.08)  | 0 0.75 1.3 89            |
| 1.0        |                    |     | 5           | 60          | 60        | 21        | A              | 21,000          | 136       | 77,000(0.957) | 0 1.8 4.1                |
| 2.0        | 2-OCH <sub>3</sub> | Zr  | 5           | 30          | 60        | 65        | B              | 3,000           | 134       | 103,000(1.37) | 0 1.1 3.5 82             |
| 1.0        |                    |     | 5           | 60          | 60        | 3         | A              | 3,000           | 129       | 50,000(0.810) |                          |
| 2.0        |                    |     | 5           | 60          | 60        | 163       | A              | 8,000           | 117       | 69,000(1.02)  | 0 1.7 7.7 75             |
| 1.0        | 3-OCH <sub>3</sub> | Zr  | 5           | 30          | 60        | 30        | B              | 3,000           | 141       | 114,000(1.42) | 0 1.3 2.0 87             |
| 2.0        |                    |     | 5           | 60          | 60        | 72        | A              | 4,000           | 131       | 72,000(1.05)  | 0 1.8 4.3 82             |
| 0.65       | 4-OCH <sub>3</sub> | Zr  | 5           | 20          | 60        | 20        | B              | 31,000          | 147       | 331,000(2.41) | 0 0.76 1.5 88            |
| 0.35       |                    |     | 5           | 30          | 45        | 30        | B              | 38,000          | 146       | 295,000(1.84) | 0 1.8 4.1 80             |
| 0.56       |                    |     | 5           | 60          | 60        | 137       | A              | 25,000          | 136       | 189,000(1.67) |                          |
| 0.51       |                    |     | 0           | 50          | 60        | 86        | C <sup>b</sup> | 172,000         | 127       | 85,000        |                          |
| 5.0        | 4-OCH <sub>3</sub> | Hf  | 5           | 30          | 60        | 5         | B              | 2,000           | n.d.      | 676,000(4.79) | 0 2.3 9.5 68             |
| 5.0        |                    |     | 5           | 60          | 60        | 50        | A              | 2,000           | n.d.      | 447,000(3.64) | 0 2.3 9.5 68             |
| 2.5        |                    |     | 0           | 50          | 60        | 5         | C              | 2,000           | n.d.      | 1,031,000     | 0 9.8 3.3 52             |

[表2]

[0078]  
[表3]

表 1 (続き)

| 融媒<br>(mg)        | 有機基   | 金属 | H <sub>2</sub> O<br>(ml) | 混合温度<br>(°C) | 時間<br>(分) | 収量<br>(g) | 方法 | 乾燥量<br>(g/g・時)                   | 融点<br>(°C) | 分子重*          | NMRデータ (%) <sup>11)</sup><br>aaaaa TTTTT XXXXX YYYYY |
|-------------------|---|----|--------------------------|--------------|-----------|-----------|----|----------------------------------|------------|---------------|--|
| 0.75              | 2,7-(C≡CC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | Zr | 5                        | 50           | 60        | 10        | A  | 13,000                           | 129        | 84,000(1.05)  | 0 -2.0 5.8 80  |
| 2.0               | 2,7-(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>e</sup>   | Zr | 5                        | 30           | 60        | 53        | A  | 26,500                           | 149        | 119,000       | 0 1.0 0.31 92  |
| 0.5               |   |    | 5                        | 50           | 60        | 54        | A  | 108,000                          | 146        | 98,000        |  |
| 0.5               |   |    | 5                        | 60           | 60        | 58        | A  | 116,000                          | 141        | 75,000        | 0 1.3 1.8 85   |
| 0.5               |   |    | 5                        | 70           | 60        | 56        | A  | 112,000                          | 136        | 62,000        |  |
| 2.0               | H <sup>11)</sup>  | Zr | 5                        | 30           | 60        | 23        | A  | 11,500                           | 140        | 963,000       | 0 1.2 0.61 90  |
| 2.0               |   |    | 5                        | 50           | 60        | 60        | A  | 60,000                           | 137        | 696,000       |  |
| 2.0               |   |    | 5                        | 60           | 60        | 54        | A  | 108,000                          | 131        | 507,000       | 0 1.8 1.8 87   |
| 2.0               |   |    | 5                        | 70           | 60        | 44        | A  | 44,000                           | 128        | 309,000       |  |
| 0.65              | 2,7-(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>11)</sup> | Zr | 5                        | 30           | 60        | 47        | A  | 37,000                           | 144        | 671,000       |  |
| 0.75              |   |    | 5                        | 60           | 60        | 112       | A  | 63,000                           | 137        | 370,000(3.01) |  |
| 1.0               |   |    | 5                        | 50           | 60        | 48        | A  | 48,000                           | 139        | 440,000       |  |
| 5.0 <sup>c</sup>  | 4-OCH <sub>3</sub>  | Zr | 5                        | 30           | 60        | 30        | B  | 12,000(est)                      | 144        | 124,000(1.44) | 0 0.81 2.5 90  |
| 10.0 <sup>c</sup> | 2,7-(C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                |    | 5                        | 60           | 60        | 246       | A  | 50,000(est)                      | 128        | 107,000(1.32) | 0 0.89 5.8 82  |
| 3.0 <sup>c</sup>  | 4-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>                                  | Zr | 5                        | 60           | 30        | 19        | A  | 12,000(est)                      | 94         | 92,000        | 0 2.9 4.9 74   |
| 3.0 <sup>c</sup>  |   |    | 5                        | 30           | 60        | 27        | B  | 9,000(est)<br>(120) <sup>d</sup> | 127        | 79,000(1.16)  | 1.6 3.9 9.7 56                                       |

(16)

表1 (続き)

| 触媒<br>(mg)       | 試液  | 金 属 | HAO<br>(mL) | 混合温度<br>(°C) | 時間<br>(分) | 収量<br>(g) | 方法 | 触媒効率<br>(g/g・h) | 融点<br>(°C)                | 分子重*                 | NMRデータ (%) <sup>a</sup> |
|------------------|---|-----|-------------|--------------|-----------|-----------|----|-----------------|---------------------------|----------------------|-------------------------|
| 1.0              | 2,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                     | Zr  | 5           | 30           | 60        | 21        | B  | 21,000          | 142                       | 142,000(1.52)        | 0 0.88 1.5 86           |
| 0.55             |   |     | 5           | 60           | 60        | 62        | A  | 109,000         | 135 <sup>d</sup>          | 126,000 <sup>c</sup> | 0 1.8 4.1 84            |
| 6.5 <sup>c</sup> | 2,7-Cl <sub>2</sub>                                     | Zr  | 10          | 60           | 60        | 55        | A  | 8,500(est)      | 136<br>(133) <sup>c</sup> | 68,000(0.943)        | 0 2.2 4.1 80            |
| 1.0              | 2,7-F <sub>2</sub>                                      |     | 5           | 30           | 60        | 11        | A  | 5,500           | 141                       | 146,000(1.43)        |                         |
| 1.0              |   |     | 5           | 60           | 60        | 98        | A  | 98,000          | 132                       | 83,000(1.01)         |                         |
| 0.5              |   |     | 5           | 70           | 60        | 54        | A  | 108,000         | 125                       | 69,000(0.943)        |                         |
| 8.0              | 2,7-[(N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] | Zr  | 5           | 60           | 60        | 0         | A  | -               | -                         | -                    |                         |
| 5.0              |   |     | 0           | 60           | 30        | 0         | C  | -               | -                         | -                    |                         |
| 5.0              |   |     | 0           | 60           | 30        | 0         | C  | -               | -                         | -                    |                         |
| 5.1              | 2-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      | Zr  | 5           | 30           | 60        | 4         | B  | 800             | n.d.                      | -                    |                         |
| 5.1              |   |     | 5           | 60           | 60        | 13        | A  | 2,500           | n.d.                      | -                    |                         |
| 5.0              | 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      | Zr  | 5           | 30           | 60        | 106       | B  | 21,000          | n.d.                      | 157,000(1.58)        | 3.0 7.2 23 1            |
| 5.0              |   |     | 5           | 60           | 60        | 46        | A  | 9,200           | n.d.                      | 169,000(1.46)        | 3.0 5.5 23 1            |

【0079】\* ゲル浸透クロマトグラフィー、固有粘度値を、135°Cのデカリン(デカヒドロナフタレン)溶液に関するdL/gで括弧の中に示す。

【0080】\*\* - ブリッジ=ジフェニルメチル [C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]

a) DSCで、このポリマーに関して観察される2つの融点の高い方を報告する。

【0081】b) 6.00mgの[トリチル][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>と2.0ミリモルのTEALを用いた。

(17)

特開平6-172443

32

【0082】c) LiClと、恐らくは配位している酸素含有溶媒を含んでいる。

【0083】d) キシレンから3回再結晶したポリマー。

【0084】e) 内部通信で明らかになったMitsui Toatsu Corporation, Japanの操作に従って製造した触媒。

【0085】f) Hoechst AGの特許出願(日本特許公開JP90-274,703; DE 90 7,965.1)に開示されている操作に従って製造した触媒。

【0086】g) 1,2,4-トリクロロベンゼン/d-ベンゼン中の20%(W/W)ポリマー溶液を用い、Varian VXR3005分光計で、これらのポリマー類の<sup>13</sup>CNMRスペクトルを120°Cで実験した。NMRソフトウェアパッケージを用いて、ピーク分析と曲線適合を行った。

【0087】H-iPr(Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub>-イソプロピル(フルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

4-CH<sub>3</sub>-iPr(4-CH<sub>3</sub>,Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub>-イソプロピル(4-メチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

1-OCH<sub>3</sub>-iPr(1-OCH<sub>3</sub>,Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub>-イソプロピル(1-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

2-OCH<sub>3</sub>-iPr(2-OCH<sub>3</sub>,Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub>-イソプロピル(2-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウム

ジクロライド  
3-OCH<sub>3</sub>-iPr(3-OCH<sub>3</sub>,Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub>-イソプロピル(3-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

4-OCH<sub>3</sub>(Zr)-iPr(4-OCH<sub>3</sub>,Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub>-イソプロピル(4-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

4-OCH<sub>3</sub>(Hf)-iPr(4-OCH<sub>3</sub>,Flu)(Cp)HfCl<sub>2</sub>-イソプロピル(4-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライド

2,7-(C≡CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-iPr[2,7-(C≡CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,Flu][Cp]ZrCl<sub>2</sub>-イソプロピル(2,7-ジ(t-ブチルエチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

2,7-(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-iPr(2,7-ジ(C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>,Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub>-イソプロピル(2,7-ジ(t-ブチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド

H,ブリッジ=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(Flu)(Cp)ZrCl<sub>2</sub>-ジフェニルメチル(フルオレニル)(シ

p)ZrCl<sub>2</sub>-ジフェニルメチル(フルオレニル)(シ

クロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド  
 $2,7-(C(CH_3)_2)_2$ ブリッジ= $[C(CH_3)_2]_2-C$   
 $(C_6H_5)_2(2,7-ジ(C(CH_3)_2)_2Flu)(Cp)Zr$   
 $Cl_2$ -ジフェニルメチル(2,7-ジ-*tert*-ブチルフル

オレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジ  
 クロライド  
 $4-OCH_3, 2,7-C(CH_3)_2-iPr(4-OCH_3,$   
 $2,7-[(CH_3)_2]_2Flu)(Cp)ZrCl_2$ -イソプロ

ピル(4-メトキシ-2,7-ジ-*tert*-ブチルフルオレ  
 ニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
 ライド

$4-CH_2OCH_3-iPr(4-CH_2OCH_3Flu)$   
 $(Cp)ZrCl_2$ -イソプロピル(4-メトキシメチル  
 フルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウム  
 ジクロライド

$2,7-(CH_3)_2-iPr(2,7-(CH_3)_2Flu)$   
 $(Cp)ZrCl_2$ -イソプロピル(2,7-ジメチルフル  
 オレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジ  
 クロライド

$2,7-Cl_2-iPr(2,7-Cl_2Flu)(Cp)Zr$   
 $Cl_2$ -イソプロピル(2,7-ジクロロフルオレニ  
 ル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロラ  
 イド

$2,7-F_2-iPr(2,7-(F_2)Flu)(Cp)ZrCl_2$ -イソプロ  
 ピル(2,7-ジフルオロフルオレニル) (シクロペン  
 タジエニル) ジルコニウムジクロライド

$2,7-[(N(CH_3)_2)_2]-iPr(2,7-[(N(CH_3)_2)_2]$   
 $Flu)(Cp)ZrCl_2$ -イソプロピル(2,7-ビス-ジメチルア  
 ミノフルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジルコ  
 ニウムジクロライド

$2,7-[(N(CH_3)_2)_2]-iPr(2,7-[(N(CH_3)_2)_2]$   
 $Flu)(Cp)Zr(CH_3)_2$ -イソプロピル(2,7-ビス-ジメチル  
 アミノフルオレニル) (シクロペンタジエニル) ジル  
 コニウムジメチル

$2-N(CH_3)_2-iPr(2-N(CH_3)_2Flu)(Cp)$   
 $ZrCl_2$ -イソプロピル(2-ジメチルアミノフルオ  
 レニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
 ライド

$4-N(CH_3)_2-iPr(4-N(CH_3)_2Flu)(Cp)$   
 $ZrCl_2$ -イソプロピル(4-ジメチルアミノフルオ  
 レニル) (シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロ  
 ライド。  
 【0088】表1に示す結果は、本発明が有する利点の  
 いくつかを説明している。フルオレンが有するアリアル  
 環上の置換基の組成および位置は、これらのポリマー類  
 が示す立体剛性、融点および分子量に有意な影響を与え  
 ている。これらの効果は、これらの置換基が有する立体  
 的および電子的特性の結果である。

【0089】誘起もしくは共鳴のどちらかで電子を供与

する置換基は、この触媒中のフルオレンが示す塩基性を  
 増大させる。このことは、「J. Org. Chem.」、41、2391(1976)に示されている。  
 このフルオレン環が示す塩基性を置換で上昇させると、  
 その触媒活性が上昇すると考えられる。このフルオレン  
 環が示す塩基性を上昇させる置換基には、アルキル、ア  
 ルキルアミノおよびアルコキシ基が含まれる。

【0090】本発明は、明らかに、電子供与置換基、例  
 えばジアルキルアミノ、ハロゲンおよびアルコキシ基が  
 フルオレン上のC1、C2、C3、またはC2とC7に  
 存在していると、その触媒活性は未置換の錯体よりも低  
 くなることを示している。これらの基を含んでいる触媒  
 を用いて得られるポリマー類はまた、一般に、より低い  
 分子量を有する。このような触媒の挙動は予想に反する  
 ものである。

【0091】本出願者らは、請求の範囲を限定するもの  
 ではないが、このメカニズムは、共触媒、例えばMAO  
 またはMAO中の不純物としてしばしば存在しているトリ  
 メチルアルミニウムとのルイス酸-塩基錯体形成によ  
 るものであるか、或は $[C_6H_5]_3N(CH_3)_2H$  [B  
 $(C_6F_5)_3]$  の如き共触媒との $[Ph_3C][B(C_6F_5)_3]$  または  
 プレンステズ酸-塩基相互作用によるものであると理論付  
 ける。このフルオレン環に直接結合している窒素原子も  
 しくは酸素原子上の孤立電子対が、酸性中心に対する錯  
 体形成で用いられると、そのヘテロ原子の上に正電荷が  
 作り出される。その結果として、この正の中心が、フル  
 オレンから離すように電子を引き付け、従って劇的にそ  
 の塩基性が低下する。このことにより、重合効率が低  
 くなると共にポリマーの分子量が低くなる。

【0092】このような効果は、 $iPr[2,7-[(N(CH_3)_2)_2]Flu)(Cp)ZrCl_2$ の場合更に劇  
 的であり、ここでは、これらの窒素原子両方の上の孤立  
 電子対が共触媒に対する錯体形成で拘束され、それによ  
 って、電子供与(共鳴を通しての)能力が抑制されると  
 共に、窒素が示す電子求引(誘起を通しての)が上昇す  
 る。同様な理由付けによって、フルオレンのC1、C2  
 またはC3上に塩基性酸素原子を含んでいる触媒を用い  
 ると、触媒活性が低下すると共にポリマーの分子量が低  
 下することが説明され得る。

【0093】フルオレン上の、配位しないが弱く電子を  
 供与する置換基、例えばアルキル基は、フルオレンが示  
 す塩基性を若干のみ下げることができる。C2およびC7  
 におけるジメチル基は、触媒効率と分子量には有意な  
 影響を与えなかったが、一方*tert*-ブチル基は、その触  
 媒活性を下げることなく分子量を低くした。この分子量  
 低下を生じさせるためには、この電子供与置換基が電子  
 を供与する能力は、*tert*-ブチル、ジメチルアミノ、塩素、  
 フッ素またはメトキシの能力と同等であるか或はそれ以  
 上である必要がある。

【0094】本発明はまた、フルオレンのC4置換が示す、ポリマー分子量に対する効果に関するいくつかのユニークな特徴も開示する。フルオレンのC1、C2またはC3における電子供与置換基、例えばアルキル、ジアルキルアミノ、ハロゲンまたはアルコキシは、その触媒効率を低くする一方、C4における同じ置換基は、その触媒効率が上昇するばかりでなく、そのポリマー分子量も劇的に上昇する。弱い電子供与置換基、例えばアルキルまたはアルコシアルキルは、同じ効果を示さない。

請求の範囲を限定するものではないが、フルオレン上のC4/C5に存在している時のヘテロ原子は、立体的に近寄ることができない領域に存在していることで、該共触媒との配位が抑制されるか或は最小限になると理論付けする。これらのヘテロ原子は、共鳴を通して電子をフルオレンに供与することができ、それによって、その塩基性が上昇すると共に分子量上昇がもたらされると見られる。

【0095】要約すると、触媒活性とポリマー分子量を上昇させるためには、電子を供与する非配位基である置換基か、或は酸性共触媒の錯体形成を防止し得る立体的に妨害されている炭素に結合しているヘテロ原子である置換基が、フルオレン環上に存在している必要があった。特に、共鳴を通して電子を供与し得るヘテロ原子でC4/C5が置換されているフルオレンを用いると、触媒活性とポリマー分子量が上昇することが認識され、そして電子求引基で置換されているフルオレンを用いると触媒活性とポリマー分子量が低下し得る。電子供与置換基が電子を供与する能力は、メトキシもしくはジメチルアミノの能力と同じかそれ以上である必要がある。

【0096】本発明はまた、ポリマーが示す融点に対するフルオレン置換基の効果を意図したものである。一般に、このポリマーの融点は、このポリマーが示す立体規則性が反映されたものである。このポリマーが示すシンジオタクティック性が高ければ高い程、その融点が高くなる。このポリマーが示す融点に影響を与える因子のいくつかには、触媒と共触媒の構造および重合条件が含まれる。本発明は、明らかに、フルオレン上の置換基の性質およびその位置によって重合中の立体規則性が強力に影響を受けることを示している。C2およびC7におけるかさ高いヒドロカルビル置換基、例えばアルキル、シクロアルキルおよびアリール基は、ポリマーの立体規則性を上昇させ、その結果としてその融点を高くする。C2およびC7におけるより小さい基、例えば酸素、塩素またはフッ素は、このポリマーが示す立体規則性または融点に影響を与えない。C2およびC7におけるメチル基は、このポリマーが示す立体規則性を有意には上昇させなかった。ポリマーの融点に対するC2およびC7における置換基の効果は、明らかに、この触媒が特異的な過失を行ってポリマー鎖の成長が停止することの補助になるC2およびC7のかさ高い置換基によるものであ

り、その結果として、このポリマーの鎖長が短くなると共に立体規則性と融点が高くなる。C2およびC7におけるメチル基は、未置換の触媒を用いて製造したポリマーに比べて上昇した融点を有するポリマーを与える。C2およびC7に、少なくともメチルと同じ程かさ高い置換基が存在していると、未置換の触媒を用いて製造したポリマーよりも立体規則性と融点が増加する。メチル基よりも大きい他のヒドロカルビル基もしくは非配位置換基は、それらの大きさに正比例して、ポリマーの規則性を上昇させると期待される。

【0097】C4/C5におけるかさ高い置換基、例えばアルキル、シクロアルキル、アリール、アルコキシおよびジアルキルアミノ基のようなヒドロカルビル基は、このポリマーの立体規則性を低下させ、その結果としてその融点が低くなる。C4/C5におけるより小さい基、例えば酸素原子またはフッ素は、このポリマーが示す立体規則性または融点に影響を与えない。ポリマーの融点に対するC4/C5における置換基の影響は、C4/C5におけるかさ高い基が示すモノマー配位に関する負の干渉によるものであると見られる。文献の中に公開されている理論的計算は、メチル基がC4/C5領域に突き出るように、プロピレンがジルコニウムに配位することを示唆している。フルオレン上のそれ以外の位置に在る置換基が示すポリマー融点に対する効果は、このような置換基が独立してその共触媒と相互作用しないことを条件として、主にそれらの大きさに依存している。アルキル、シクロアルキルおよびアリール基の如きヒドロカルビル基が特に適切である、と言うのは、これらは非配位性であると共にそれらの大きさを変化させるのも容易であるからである。C4/C5に、少なくともメトキシもしくはジメチルアミノと同程度かさ高い置換基が存在していると、置換されていない触媒を用いて製造したポリマーが示すよりも、立体規則性と融点が低くなる。

【0098】本発明はまた、フルオレン上に多数の置換基が存在しているとその効果が付加的であることも示している。従って例えば、C4/C5に小さい電子供与基が存在していると共にC2、C3、またはC2とC7、またはC3とC6にかさ高い非配位基、例えばアルキル、シクロアルキル、アリールアルキル基、またはIV族元素、例えばSi、GeおよびSnの上記誘導体が存在していると、それらが示すポリマーに対する全体的効果は、そのポリマーの分子量が増加すると共にその立体規則性、従ってその融点も増加することにある。

【0099】重合温度は、ポリマー生成物を生じさせる時の1つの因子であることを特記する。同じ触媒に関して、反応温度が低い場合、融点および分子量が高くなった。この反応温度を上昇させるにつれて、融点と分子量が低下した。また、この反応温度を高くするにつれて、通常、収率および触媒効率も劇的に上昇した。しかしながら、置換基の種類および位置の効果はこの重合温度と

は無関係であることを特記する。

【0100】異なる触媒を用いているが同じ重合温度で実験を行った実施例が示すポリマー特性を比較することによって、本発明が有する利点のいくつかを確認する。これらの比較を行うことで、4位に適当な置換基が存在していると融点と分子量が上昇することが分かるであろう。また、アリール環上の4位の炭素に直接酸素の如きルイス塩基を連結させると、分子量が上昇した。これらの結果は、4位以外の位置に置換基を有する触媒を用いると、より低い分子量を有するポリマーが得られことを示している。2位および7位の置換基は、融点を上昇させたが分子量を低くした。この結果は明らかに、該フルオレン配位子が有するアリール環上の置換基を変化させることで、融点および分子量を変化させて調節することが可能であることを示している。

【0101】明らかに、上述した教示に照らして本発明の多数の修飾および変更を行うことが可能である。従って、本発明は、ここに特定の記述したもの以外も、添付請求の範囲に入る限り実施され得ると理解すべきである。

【0102】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0103】1. a) 一般式

【0104】

【化42】 $R''(C_6H_4)(C_6H_4)_nR'$ 、 $C_6H_4$ 、 $R'$ 、 $R''$ 、 $Me$ 、 $Q$ 。

〔式中、 $(C_6H_4)_n$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_6H_4)_nR'$ 、 $C_6H_4$ 、 $R'$ はフルオレニル基であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なってもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_6H_4)_n$ と $(C_6H_4)_mR'$ 、 $C_6H_4$ 、 $R'$ の間の構造ブリッジであり、 $Q$ は炭化水素基またはハロゲンであり、 $Me$ は、IIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そして $p$ は、 $Me$ の原子価引く2であり、ここで、 $R'$ は、フルオレン配位子上のC1、C2、C3か或はC2とC7における電子供与置換基であり、 $\alpha$ -ブチル、ジメチルアミノ、塩素、フッ素またはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している〕で記述されるメタロセン化合物を選択し、

b) このメタロセン化合物を含んでいる触媒を生じさせ、

c) この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入した後、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持し、そして

d) この反応ゾーンからポリマーを抽出する、ことを含む、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させて低分子量のシンジオタクチックポリオレフィンを

生じさせる方法。

【0105】2.  $R'$ がアルキル、ジアルキルアミノ、ハロゲンおよびアルコキシ基から成る群から選択される第1項記載の方法。

【0106】3. 該メタロセン化合物がイソプロピル(1-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(2-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(3-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(2, 7-ジ( $\alpha$ -ブチルエチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(2, 7-ジ( $\alpha$ -ブチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(2, 7-ジクロロフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(2, 7-ジフルオロフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ジフェニルメチル(2, 7-ジ( $\alpha$ -ブチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(2, 7-ジメチルアミノフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(2, 7-ジメチルアミノフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよびイソプロピル(2-ジメチルアミノフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドから成る群から選択される第1項記載の方法。

【0107】4.  $R''$ が、1-4個の炭素原子を有するアルキレン基、または7-20個の原子を有するアリールアルキルもしくはジアリールアルキル基、ケイ素ヒドロカルビル化合物、ゲルマニウムヒドロカルビル化合物、アルキルホスフィン、またはアルキルアミンである、第1項記載の方法。

【0108】5.  $R''$ がメチレン、エチレン、イソプロピル、ジアリールメチル、アルキルケイ素またはシクロアルキルケイ素である第4項記載の方法。

【0109】6.  $R''$ がイソプロピルまたはジフェニルメチルである第5項記載の方法。

【0110】7.  $Me$ がIVB族の金属である第1項記載の方法。

【0111】8.  $Me$ がジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される第7項記載の方法。

【0112】9.  $Q$ がメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、フェニル、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素である第1項記載の方法。

【0113】10.  $Q$ が塩素またはメチルである第9項記載の方法。

【0114】11. a) 一般式

【0115】

【化43】 $R''(C_4H_9)(C_4H_9 \dots R' \dots C_4H_9 \dots R' \dots)MeQ$ .

【式中、 $(C_4H_9)$  は、シクロペンタジエニル環であり、そして  $(C_4H_9 \dots R' \dots C_4H_9 \dots R' \dots)$  は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$  は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$  は同一もしくは異なってもよく、 $R''$  は、立体剛性を与える該  $(C_4H_9)$  と  $(C_4H_9 \dots R' \dots C_4H_9 \dots R' \dots)$  環の間の構造ブリッジであり、 $Q$  は炭化水素基であり、 $Me$  は、元素の周期律表中の位置としてIIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$  であり、 $0 \leq n \leq 4$  であり、そして  $p$  は、 $Me$  の原子価引く2であり、ここで、 $R'$  は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]で記述されるメタロセン化合物を選択し、

b) このメタロセン化合物を含んでいる触媒を生じさせ、

c) この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入した後、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持し、そして

d) この反応ゾーンからポリマーを抽出する、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させて、より高い分子量のシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる方法。

【0116】12.  $R'$  がアルキル、ジアルキルアミノ、ハロゲンおよびアルコキシ基から成る群から選択される第11項記載の方法。

【0117】13. 該メタロセン化合物がイソプロピル(4-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(4-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライドおよびイソプロピル(4-ジメチルアミノフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドから成る群から選択される第11項記載の方法。

【0118】14.  $R''$  が、1-4個の炭素原子を有するアルキレン基、または7-20個の原子を有するアリーラルアルキルもしくはジアリーラルアルキル基、ケイ素ヒドロカルビル化合物、ゲルマニウムヒドロカルビル化合物、アルキルホスフィン、またはアルキルアミンである、第11項記載の方法。

【0119】15.  $R''$  がメチレン、イソプロピル、ジアリーラルメチル、アルキルケイ素またはシクロアルキルケイ素である第14項記載の方法。

【0120】16.  $R''$  がイソプロピルである第15項

記載の方法。

【0121】17.  $Me$  がIVB族の金属である第11項記載の方法。

【0122】18.  $Me$  がジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される第17項記載の方法。

【0123】19.  $Q$  がメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘブチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、フェニル、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素である第11項記載の方法。

【0124】20.  $Q$  が塩素またはメチルである第19項記載の方法。

【0125】21. a) 一般式

【0126】

【化44】 $R''(C_4H_9)(C_4H_9 \dots R' \dots C_4H_9 \dots R' \dots)MeQ$ .

【式中、 $(C_4H_9)$  は、シクロペンタジエニル環であり、そして  $(C_4H_9 \dots R' \dots C_4H_9 \dots R' \dots)$  は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$  は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$  は同一もしくは異なってもよく、 $R''$  は、立体剛性を与える該  $(C_4H_9)$  と  $(C_4H_9 \dots R' \dots C_4H_9 \dots R' \dots)$  環の間の構造ブリッジであり、 $Q$  は炭化水素基であり、 $Me$  は、元素の周期律表中の位置としてIIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$  であり、 $0 \leq n \leq 4$  であり、そして  $p$  は、 $Me$  の原子価引く2であり、ここで、 $R'$  は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]で記述されるメタロセン化合物を選択し、

b) このメタロセン化合物を含んでいる触媒を生じさせ、

c) この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入した後、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持し、そして

d) この反応ゾーンからポリマーを抽出する、ことを含む、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させることで、より高いポリマー収率でシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる方法。

22.  $R'$  がアルキル、ジアルキルアミノ、ハロゲンおよびアルコキシ基から成る群から選択される第21項記載の方法。

【0127】23. 該メタロセン化合物がイソプロピル(4-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(4-メトキシフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ハフニウムジクロライドおよびイソプロピル(4-ジメチルアミノフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニ



ウムジクロライドから成る群から選択される第21項記載の方法。

【0128】24. R<sup>1</sup>が、1-4個の炭素原子を有するアルキレン基、または7-20個の原子を有するアリーールアルキルもしくはジアリーールアルキル基、ケイ素ヒドロカルビル化合物、ゲルマニウムヒドロカルビル化合物、アルキルホスフィン、またはアルキルアミンである。第21項記載の方法。

【0129】25. R<sup>2</sup> がメチレン、イソプロピル、ジ  
アリールメチル、アルキルケイ素またはシクロアルキル  
ケイ素である第24項記載の方法。

【0130】26. R<sup>4</sup> がイソプロピルである第25項記載の方法。

【0131】27. MeがIVB族の金属である第21項記載の方法。

【0132】28. Meがジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される第27項記載の方法。

【0133】29. Qがメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、フェニル、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素である第21項記載の方法。

【0134】30. Qが塩素またはメチルである第29項記載の方法。

【0135】31. a) 一般式

【0136】

$$[\text{Et}_4\text{N}^+ \text{R}^- (\text{C}_6\text{H}_5)_2 (\text{C}_6\text{H}_4)_n \text{R}' - \text{C}_6\text{H}_4 \text{C}_6\text{H}_4 \text{R}' \text{MeO}]_n$$

【式中、 $(C, H_4)$  は、シクロペンタジエニル環であり、そして  $(C, H_{4-m}R', C, C, H_{4-n}R')$  は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$  は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または 1-20 個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の  $R'$  は同一もしくは異なっていてもよく、 $R''$  は、立体剛性を与える該  $(C, H_4)$  と  $(C, H_{4-m}R', C, C, H_{4-n}R')$  環の間の構造ブリッジであり、 $Q$  は炭化水素基であり、 $Me$  は、元素の周期律表中の位置として  $IIIB$ 、 $IVB$ 、 $VB$  または  $VI B$  族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$  であり、 $0 \leq n \leq 4$  であり、そして  $p$  は、 $Me$  の原子価引く 2 であり、ここで、 $R'$  は、フルオレン配位子上の  $C2$  と  $C7$  に存在しているかさ高い置換基であり、少なくとも  $\pi$ -ブチルと同じ程かさ高い] を有するメタロセン化合物を選択し、

b) このメタロセン化合物を含んでいる触媒を生じさせ、

c) この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入した後、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持し、そして  
d) この反応ゾーンからポリマーを抽出する。ことを含む、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合さ

せることで、より高い融点のポリオレフィン類を有するシンジオタクチックポリオレフィンを生じさせる方法。

【0137】32. R' がアルキル、シクロアルキルおよびアリール基から成る群から選択される第31項記載の方法。

【0138】33. 該メタロセン化合物がイソプロピル(2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドおよびジフェニルメチル(2, 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル)(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドである第31項記載の方法。

【0139】34. R<sup>1</sup>が、1-4個の炭素原子を有するアルキレン基、または7-20個の原子を有するアリーールアルキルもしくはジアリーールアルキル基、ケイ素ヒドロカルビル化合物、ゲルマニウムヒドロカルビル化合物、アルキルホスフィン、またはアルキルアミンである。第31項記載の方法。

【0140】35. R<sup>2</sup> がメチレン、イソプロピル、ジ  
アリールメチル、アルキルケイ素またはシクロアルキル  
ケイ素である第34項記載の方法。

【0141】36. R" がイソプロピルまたはジメチルフェニルである第35項記載の方法。

【0142】37. MeがIVB族の金属である第31項記載の方法。

【0143】38. Meがジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される第37項記載の方法。

【0144】39. Qがメチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、インブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、フェニル、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素である第31項記載の方法。

【0145】40. Qが塩素またはメチルである第39項記載の方法。

【0146】41. a) 一般式

【0147】

$$[\text{Et}_4\text{N}^+ \text{R}^- (\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{R}' - \text{C}_6\text{H}_4\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}' ]_m \text{MeQ}$$

〔式中、 $(C, H)_n$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C, H)_{n-1}R'-(C, C, H)_{n-1}R'$ 〕は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なっていてよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C, H)_n$ と $(C, H)_{n-1}R'-(C, C, H)_{n-1}R'$ 〕環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてI I B、I V B、V BまたはV I B族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価より2であり、ここで、 $R'$

は、フルオレン配位子上のC4とC5に存在しているか  
高い置換基であり、少なくともメトキシまたはジメチ  
ルアミノと同じ程かさ高い]を有するメタロセン化合物  
を選択し、

b) このメタロセン化合物を含んでいる触媒を生じさ  
せ、

c) この触媒を、3個以上の炭素原子を有するオレフィ  
ンモノマーが入っている重合反応ゾーンの中に導入した  
後、この反応ゾーンを重合反応条件下に維持する、こと  
を含む、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重  
合させることで、より低い融点のポリオレフィン類を有  
するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる  
方法。

【0148】42. R' がアルキル、シクロアルキル、  
アリール、アルコキシおよびジアルキルアミノ基から成  
る群から選択される第41項記載の方法。

【0149】43. 該メタロセン化合物がイソプロピル  
(4-メトキシフルオレニル) (シクロペンタジエニル)  
ジルコニウムジクロライド、イソプロピル(4-メ  
トキシメチルフルオレニル) (シクロペンタジエニル)  
ジルコニウムジクロライドまたはイソプロピル(4-ジ  
メチルアミノフルオレニル) (シクロペンタジエニル)  
ジルコニウムジクロライドである第41項記載の方法。

【0150】44. R'' が、1-4個の炭素原子を有す  
るアルキレン基、または7-20個の原子を有するアリ  
ールアルキルもしくはジアリールアルキル基、ケイ素ヒ  
ドロカルビル化合物、ゲルマニウムヒドロカルビル化合  
物、アルキルホスフィン、またはアルキルアミンであ  
る、第41項記載の方法。

【0151】45. R'' がメチレン、イソプロピル、ジ  
アリールメチル、アルキルケイ素またはシクロアルキル  
ケイ素である第44項記載の方法。

【0152】46. R'' がイソプロピルである第45項  
記載の方法。

【0153】47. MeがIVB族の金属である第41  
項記載の方法。

【0154】48. Meがジルコニウムおよびハフニウ  
ムから成る群から選択される第47項記載の方法。

【0155】49. Qがメチル、エチル、プロピル、ブ  
チル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソブチル、ヘ  
ブチル、オクチル、ノニル、デシル、セチル、フェニ  
ル、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素である第41項記  
載の方法。

【0156】50. Qが塩素またはメチルである第49  
項記載の方法。

【0157】51. a) 一般式

【0158】

【化47】R'' (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' ) Me Q。

【式中、(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) は、シクロペンタジエニル環であ

り、そして(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' ) はフル  
オレニル基であり、R' は、ヒドロカルビル基、ハロゲ  
ン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20  
個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の  
R' は同一もしくは異なっているとしてもよく、R'' は、立体  
剛性を与える該(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) と(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' ) 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素  
基またはハロゲンであり、Meは、IIIB、IVB、  
VBまたはVIB族の金属であり、1 ≤ m ≤ 4であり、  
0 ≤ n ≤ 4であり、そしてpは、Meの原子価引く2で  
あり、ここで、R' は、フルオレン配位子上のC1、C  
2、C3か或はC2とC7における電子供与置換基であ  
り、t-ブチル、ジメチルアミノ、塩素、フッ素または  
メトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有して  
いる]を有するメタロセン、

b) 環状形態の一般式(R-A1-O) および線状形態  
の一般式R(R-A1-O)<sub>n</sub>A1R<sub>2</sub> [式中、Rは1-  
5個の炭素を有するアルキル基であり、そしてnは約1  
から約20の整数である]を有する有機アルミニウム化  
合物、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレ  
フィン類を重合させてより低い分子量を有するシンジオ  
タクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【0159】52. 該有機アルミニウム化合物がメチル  
アルモキサンである第51項記載の触媒系。

【0160】53. a) 一般式

【0161】

【化48】R'' (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' ) Me Q。

【式中、(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) は、シクロペンタジエニル環であ  
り、そして(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' ) はフル  
オレニル基であり、R' は、ヒドロカルビル基、ハロゲ  
ン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20  
個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の  
R' は同一もしくは異なっているとしてもよく、R'' は、立体  
剛性を与える該(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>) と(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-R' ) 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素  
基またはハロゲンであり、Meは、IIIB、IVB、  
VBまたはVIB族の金属であり、1 ≤ m ≤ 4であり、  
0 ≤ n ≤ 4であり、そしてpは、Meの原子価引く2で  
あり、ここで、R' は、フルオレン配位子上のC1、C  
2、C3か或はC2とC7における電子供与置換基であ  
り、t-ブチル、ジメチルアミノ、塩素、フッ素または  
メトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有して  
いる]を有するメタロセン、

b) ルイス酸イオン系イオン化剤、を含んでいる、3個  
以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより  
低い分子量を有するシンジオタクティックポリオレフィ  
ンを生じさせる触媒系。

【0162】54. 該ルイス酸イオン系イオン化剤がト  
リフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフ

ェニル) ポロネートおよびN、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ポロネートから成る群から選択される第53項記載の触媒系。

【0163】55. 更にアルミニウムアルキルを含んでいる第53項記載の触媒系。

【0164】56. a) 一般式

【0165】

【化49】 $R''(C_3H_5)(C_3H_5)_mR'(C_3H_5)_nMeQ$

【式中、 $(C_3H_5)_m$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_3H_5)_mR'(C_3H_5)_n$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_3H_5)_m$ と $(C_3H_5)_nR'(C_3H_5)_n$ 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてIIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、 $R'$ は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

b) 環状形態の一般式 $(R-A1-O)$ および線状形態の一般式 $R(R-A1-O)_nA1R$ 、【式中、Rは1-5個の炭素を有するアルキル基であり、そしてnは1から約20の整数である】を有する有機アルミニウム化合物、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高い分子量を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【0166】57. 該有機アルミニウム化合物がメチルアルモキサンである第56項記載の触媒系。

【0167】58. a) 一般式

【0168】

【化50】 $R''(C_3H_5)(C_3H_5)_mR'(C_3H_5)_nMeQ$

【式中、 $(C_3H_5)_m$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_3H_5)_mR'(C_3H_5)_n$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_3H_5)_m$ と $(C_3H_5)_nR'(C_3H_5)_n$ 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてIIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、 $R'$

は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

b) ルイス酸イオン系イオン化剤、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高い分子量を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【0169】59. 該ルイス酸イオン系イオン化剤がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ポロネートおよびN、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル) ポロネートから成る群から選択される第58項記載の触媒系。

【0170】60. 更にアルミニウムアルキルを含んでいる第58項記載の触媒系。

【0171】61. a) 一般式

【0172】

【化51】 $R''(C_3H_5)(C_3H_5)_mR'(C_3H_5)_nMeQ$

【式中、 $(C_3H_5)_m$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_3H_5)_mR'(C_3H_5)_n$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_3H_5)_m$ と $(C_3H_5)_nR'(C_3H_5)_n$ 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてIIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、 $R'$ は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

b) 環状形態の一般式 $(R-A1-O)$ および線状形態の一般式 $R(R-A1-O)_nA1R$ 、【式中、Rは1-5個の炭素を有するアルキル基であり、そしてnは1から約20の整数である】を有する有機アルミニウム化合物、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高いポリマー収率でシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【0173】62. 該有機アルミニウム化合物がメチルアルモキサンである第61項記載の触媒系。

【0174】63. a) 一般式

【0175】

【化52】 $R''(C_3H_5)(C_3H_5)_mR'(C_3H_5)_nMeQ$

【式中、 $(C_3H_5)_m$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_3H_5)_mR'(C_3H_5)_n$ は置換

シクロペンタジエニル環であり、 $R'$  は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$  は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$  は、立体剛性を与える該 $(C_3H_5)$ と $(C_4H_7)$ 、 $(C_5H_9)$ 、 $(C_6H_{11})$ 、 $(C_7H_{13})$ 、 $(C_8H_{15})$ 、 $(C_9H_{17})$ 、 $(C_{10}H_{19})$ 、 $(C_{11}H_{21})$ 、 $(C_{12}H_{23})$ 、 $(C_{13}H_{25})$ 、 $(C_{14}H_{27})$ 、 $(C_{15}H_{29})$ 、 $(C_{16}H_{31})$ 、 $(C_{17}H_{33})$ 、 $(C_{18}H_{35})$ 、 $(C_{19}H_{37})$ 、 $(C_{20}H_{39})$ の間の構造ブリッジであり、 $Q$ は炭化水素基であり、 $Me$ は、元素の周期律表中の位置としてI I I B、I V B、V BまたはV I B族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そして $p$ は、 $Me$ の原子価引く2であり、ここで、 $R'$  は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセン、

b) ルイス酸イオン系イオン化剤、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高いポリマー収率でシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【0176】64. 該ルイス酸イオン系イオン化剤がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボロネートおよびN、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボロネートから成る群から選択される第63項記載の触媒系。

【0177】65. 更にアルミニウムアルキルを含んでいる第63項記載の触媒系。

【0178】66. a) 一般式

【0179】

【化53】 $R''(C_3H_5)(C_4H_7)(C_5H_9)(C_6H_{11})(C_7H_{13})(C_8H_{15})(C_9H_{17})(C_{10}H_{19})(C_{11}H_{21})(C_{12}H_{23})(C_{13}H_{25})(C_{14}H_{27})(C_{15}H_{29})(C_{16}H_{31})(C_{17}H_{33})(C_{18}H_{35})(C_{19}H_{37})(C_{20}H_{39})MeQ$ 。

[式中、 $(C_3H_5)$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_4H_7)(C_5H_9)(C_6H_{11})(C_7H_{13})(C_8H_{15})(C_9H_{17})(C_{10}H_{19})(C_{11}H_{21})(C_{12}H_{23})(C_{13}H_{25})(C_{14}H_{27})(C_{15}H_{29})(C_{16}H_{31})(C_{17}H_{33})(C_{18}H_{35})(C_{19}H_{37})(C_{20}H_{39})$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$  は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$  は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$  は、立体剛性を与える該 $(C_3H_5)$ と $(C_4H_7)$ 、 $(C_5H_9)$ 、 $(C_6H_{11})$ 、 $(C_7H_{13})$ 、 $(C_8H_{15})$ 、 $(C_9H_{17})$ 、 $(C_{10}H_{19})$ 、 $(C_{11}H_{21})$ 、 $(C_{12}H_{23})$ 、 $(C_{13}H_{25})$ 、 $(C_{14}H_{27})$ 、 $(C_{15}H_{29})$ 、 $(C_{16}H_{31})$ 、 $(C_{17}H_{33})$ 、 $(C_{18}H_{35})$ 、 $(C_{19}H_{37})$ 、 $(C_{20}H_{39})$ の間の構造ブリッジであり、 $Q$ は炭化水素基であり、 $Me$ は、元素の周期律表中の位置としてI I I B、I V B、V BまたはV I B族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そして $p$ は、 $Me$ の原子価引く2であり、ここで、 $R'$  は、フルオレン配位子上のC2とC7に存在しているかさ高い置換基であり、少なくとも $t$ -ブチルと同じ程かさ高い]を有するメタロセン、

b) 環状形態の一般式 $(R-AI-O)$ および線状形態の一般式 $R(R-AI-O)_n$ 、 $AIR_n$  [式中、 $R$ は1-5個の炭素を有するアルキル基であり、そして $n$ は1から約20の整数である]を有する有機アルミニウム化合物、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高い融点を有するシンジオタク

ティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【0180】67. 該有機アルミニウム化合物がメチルアルモキサンである第66項記載の触媒系。

【0181】68. a) 一般式

【0182】

【化54】 $R''(C_3H_5)(C_4H_7)(C_5H_9)(C_6H_{11})(C_7H_{13})(C_8H_{15})(C_9H_{17})(C_{10}H_{19})(C_{11}H_{21})(C_{12}H_{23})(C_{13}H_{25})(C_{14}H_{27})(C_{15}H_{29})(C_{16}H_{31})(C_{17}H_{33})(C_{18}H_{35})(C_{19}H_{37})(C_{20}H_{39})MeQ$ 。

[式中、 $(C_3H_5)$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_4H_7)(C_5H_9)(C_6H_{11})(C_7H_{13})(C_8H_{15})(C_9H_{17})(C_{10}H_{19})(C_{11}H_{21})(C_{12}H_{23})(C_{13}H_{25})(C_{14}H_{27})(C_{15}H_{29})(C_{16}H_{31})(C_{17}H_{33})(C_{18}H_{35})(C_{19}H_{37})(C_{20}H_{39})$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$  は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$  は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$  は、立体剛性を与える該 $(C_3H_5)$ と $(C_4H_7)$ 、 $(C_5H_9)$ 、 $(C_6H_{11})$ 、 $(C_7H_{13})$ 、 $(C_8H_{15})$ 、 $(C_9H_{17})$ 、 $(C_{10}H_{19})$ 、 $(C_{11}H_{21})$ 、 $(C_{12}H_{23})$ 、 $(C_{13}H_{25})$ 、 $(C_{14}H_{27})$ 、 $(C_{15}H_{29})$ 、 $(C_{16}H_{31})$ 、 $(C_{17}H_{33})$ 、 $(C_{18}H_{35})$ 、 $(C_{19}H_{37})$ 、 $(C_{20}H_{39})$ の間の構造ブリッジであり、 $Q$ は炭化水素基であり、 $Me$ は、元素の周期律表中の位置としてI I I B、I V B、V BまたはV I B族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そして $p$ は、 $Me$ の原子価引く2であり、ここで、 $R'$  は、フルオレン配位子上のC2とC7に存在しているかさ高い置換基であり、少なくとも $t$ -ブチルと同じ程かさ高い]を有するメタロセン、

b) ルイス酸イオン系イオン化剤、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより高い融点を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【0183】69. 該ルイス酸イオン系イオン化剤がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボロネートおよびN、N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボロネートから成る群から選択される第68項記載の触媒系。

【0184】70. 更にアルミニウムアルキルを含んでいる第68項記載の触媒系。

【0185】71. a) 一般式

【0186】

【化55】 $R''(C_3H_5)(C_4H_7)(C_5H_9)(C_6H_{11})(C_7H_{13})(C_8H_{15})(C_9H_{17})(C_{10}H_{19})(C_{11}H_{21})(C_{12}H_{23})(C_{13}H_{25})(C_{14}H_{27})(C_{15}H_{29})(C_{16}H_{31})(C_{17}H_{33})(C_{18}H_{35})(C_{19}H_{37})(C_{20}H_{39})MeQ$ 。

[式中、 $(C_3H_5)$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_4H_7)(C_5H_9)(C_6H_{11})(C_7H_{13})(C_8H_{15})(C_9H_{17})(C_{10}H_{19})(C_{11}H_{21})(C_{12}H_{23})(C_{13}H_{25})(C_{14}H_{27})(C_{15}H_{29})(C_{16}H_{31})(C_{17}H_{33})(C_{18}H_{35})(C_{19}H_{37})(C_{20}H_{39})$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$  は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$  は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$  は、立体剛性を与える該 $(C_3H_5)$ と $(C_4H_7)$ 、 $(C_5H_9)$ 、 $(C_6H_{11})$ 、 $(C_7H_{13})$ 、 $(C_8H_{15})$ 、 $(C_9H_{17})$ 、 $(C_{10}H_{19})$ 、 $(C_{11}H_{21})$ 、 $(C_{12}H_{23})$ 、 $(C_{13}H_{25})$ 、 $(C_{14}H_{27})$ 、 $(C_{15}H_{29})$ 、 $(C_{16}H_{31})$ 、 $(C_{17}H_{33})$ 、 $(C_{18}H_{35})$ 、 $(C_{19}H_{37})$ 、 $(C_{20}H_{39})$ の間の構造ブリッジであり、 $Q$ は炭化水素基であり、 $Me$ は、元素の周期律表中の位置としてI I I B、I V B、V BまたはV I B族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そして $p$ は、 $Me$ の原子価引く2であり、ここで、 $R'$  は、フルオレン配位子上のC4とC5に存在しているか

さ高い置換基であり、少なくともメトキシまたはジメチルアミノと同じ程かさ高い]を有するメタロセン、

b) 環状形態の一般式  $(R-A1-O)_n$  および線状形態の一般式  $R(R-A1-O)_nA1R$  [式中、Rは1-5個の炭素を有するアルキル基であり、そしてnは1から約20の整数である]を有する有機アルミニウム化合物、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより低い融点を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【0187】72. 該有機アルミニウム化合物がメチルアルモキサンである第71項記載の触媒系。

【0188】73. a) 一般式

【0189】

【化56】 $R''(C_2H_5)(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ 。

【式中、 $(C_2H_5)_n$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_2H_5)_n$ と $(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ の環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、 $R'$ は、フルオレン配位子上のC4とC5に存在しているかさ高い置換基であり、少なくともメトキシまたはジメチルアミノと同じ程かさ高い]を有するメタロセン、

b) ルイス酸イオン系イオン化剤、を含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてより低い融点を有するシンジオタクティックポリオレフィンを生じさせる触媒系。

【0190】74. 該ルイス酸イオン系イオン化剤がトリフェニルカルベニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボロネートおよびN、N-ジメチルアニリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボロネートから成る群から選択される第73項記載の触媒系。

【0191】75. 更にアルミニウムアルキルを含んでいる第73項記載の触媒系。

【0192】76. 一般式

【0193】

【化57】 $R''(C_2H_5)(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ 。

【式中、 $(C_2H_5)_n$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ はフルオレニル基であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の

$R'$ は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_2H_5)_n$ と $(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ の環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基またはハロゲンであり、Meは、IIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、 $R'$ は、フルオレン配位子上のC1、C2、C3か或はC2とC7における電子供与置換基であり、 $\pi$ -ブチル、ジメチルアミノ、塩素、フッ素またはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセンを含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類から低分子量のシンジオタクティックポリオレフィン類を生じさせる触媒系で用いられるメタロセン化合物。

【0194】77. 一般式

【0195】

【化58】 $R''(C_2H_5)(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ 。

【式中、 $(C_2H_5)_n$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_2H_5)_n$ と $(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ の環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてIIB、IVB、VBまたはVIB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、 $R'$ は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセンを含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類からより高い分子量のシンジオタクティックポリオレフィン類を生じさせる触媒系で用いられるメタロセン化合物。

【0196】78. 一般式

【0197】

【化59】 $R''(C_2H_5)(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ 。

【式中、 $(C_2H_5)_n$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ は置換シクロペンタジエニル環であり、 $R'$ は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコキシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々の $R'$ は同一もしくは異なっているもよく、 $R''$ は、立体剛性を与える該 $(C_2H_5)_n$ と $(C_2H_5)_nR' \cdot C_2H_5 \cdot R' \cdot MeQ$ の環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中

の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC4/C5における電子供与置換基であり、ジメチルアミノまたはメトキシと同等か或はそれ以上の電子供与能力を有している]を有するメタロセンを含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類を重合させてシンジオタクティックポリオレフィン類を生じさせるより高い活性を示す触媒系を製造するための触媒系で用いられるメタロセン化合物。

【0198】79. 一般式

【0199】

【化60】 $R''(C_3H_5)_m(C_3H_4)_nR''C_3H_4(C_3H_4)_pMeQ$

【式中、 $(C_3H_5)_m$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_3H_4)_nR''C_3H_4(C_3H_4)_pMeQ$ は置換シクロペンタジエニル環であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なっているもよく、R''は、立体剛性を与える該 $(C_3H_5)_m$ と $(C_3H_4)_nR''C_3H_4(C_3H_4)_pMeQ$ 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC2とC7に存在しているか\*

\*さ高い置換基であり、少なくともトープチルと同じ程かさ高い]を有するメタロセンを含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類からより高い融点のシンジオタクティックポリオレフィン類を生じさせる触媒系で用いられるメタロセン化合物。

【0200】80. 一般式

【0201】

【化61】 $R''(C_3H_5)_m(C_3H_4)_nR''C_3H_4(C_3H_4)_pMeQ$

【式中、 $(C_3H_5)_m$ は、シクロペンタジエニル環であり、そして $(C_3H_4)_nR''C_3H_4(C_3H_4)_pMeQ$ は置換シクロペンタジエニル環であり、R'は、ヒドロカルビル基、ハロゲン、アルコキシ、アルコシアルキル、または1-20個の炭素原子を有するアルキルアミノ基であり、各々のR'は同一もしくは異なっているもよく、R''は、立体剛性を与える該 $(C_3H_5)_m$ と $(C_3H_4)_nR''C_3H_4(C_3H_4)_pMeQ$ 環の間の構造ブリッジであり、Qは炭化水素基であり、Meは、元素の周期律表中の位置としてⅠⅠⅠB、ⅠVB、VBまたはⅤⅠB族の金属であり、 $1 \leq m \leq 4$ であり、 $0 \leq n \leq 4$ であり、そしてpは、Meの原子価引く2であり、ここで、R'は、フルオレン配位子上のC4とC5に存在しているかさ高い置換基であり、少なくともメトキシまたはジメチルアミノと同じ程かさ高い]を有するメタロセンを含んでいる、3個以上の炭素原子を有するオレフィン類からより低い融点のシンジオタクティックポリオレフィン類を生じさせる触媒系で用いられるメタロセン化合物。

フロントページの続き

(72)発明者 ビー・アール・レツデイ  
アメリカ合衆国テキサス州77520ベイトウ  
ン・エツジウツド4

(72)発明者 マイケル・エルダー  
アメリカ合衆国ノースカロライナ州27609  
ラレイ・カントリーコート5316